

**COMPTES RENDUS**  
HEBDOMADAIRES  
**DES SÉANCES**  
**DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES**

**PUBLIÉS**  
**CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE**  
**EN DATE DU 13 JUILLET 1835**

**PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS**  
**AVEC LE CONCOURS**  
**DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

---

**TOME DEUX CENT SOIXANTE-DEUXIÈME**

**SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES**

**PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1966**

---

**PARIS**  
**GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR**  
**1966**



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Osmose et pression osmotique*. Note (\*)  
de M. JACQUES DUCLAUX, Membre de l'Académie et M<sup>me</sup> CHARLOTTE  
COUX.

L'emploi comme membrane semi-perméable d'un tube de matière plastique semble permettre de mesurer, dans des conditions pratiques, la pression osmotique d'une solution de petites molécules.

Deux méthodes permettent de mesurer la pression osmotique d'une solution. La méthode statique consiste à équilibrer cette pression par une contre-pression extérieure exercée sur la solution, séparée du solvant par une membrane semi-perméable. Elle convient pour les macromolécules : mais pour les petites molécules elle a été jusqu'à présent si hasardeuse et pénible qu'elle n'a été que bien rarement employée; et nous n'avons qu'un très petit nombre de mesures directes de la pression osmotique. La seconde méthode est dynamique. La solution et le solvant étant encore séparés par une membrane, non semi-perméable, et maintenus à la même pression, le solvant passe dans la solution avec une certaine vitesse; et si la membrane a été étalonnée, il est facile de calculer la surpression qui, exercée sur le solvant, le ferait filtrer avec la même vitesse. Cette surpression est considérée comme égale à la pression osmotique.

Aucun raisonnement valable ne prouve cette égalité, et la théorie de l'opération est obscure, d'autant plus que le corps dissous passe nécessairement, par diffusion, de la solution vers le solvant, toutes les membranes filtrantes étant perméables aux petites molécules. Cette diffusion complique la théorie et il faut avoir recours à la thermodynamique des phénomènes irréversibles, qui ne donne pas une base suffisamment solide.

Nous avons pensé pouvoir résoudre le problème en employant des membranes considérées comme totalement imperméables, aussi bien à l'eau qu'aux sels dissous, et nous avons choisi les tubes de matière plastique (chlorure de polyvinyle) employés dans les laboratoires, justement en raison de leur imperméabilité. Elle n'est pas absolue. Les tubes immergés dans l'eau en absorbent une certaine quantité, qu'ils perdent ensuite par évaporation; l'eau peut donc s'y mouvoir.

Cette perméabilité laissait espérer qu'il serait possible d'observer un mouvement osmotique, par la méthode dynamique, en substituant le tube plastique au vase poreux imprégné de ferrocyanure de cuivre de Pfeffer employé jusqu'ici. L'expérience a confirmé cet espoir.



Nous avons d'abord employé des tubes de grande longueur (10 à 15 m) enroulée en spirale dans une éprouvette. Avec des solutions salines concentrées (de 2 à 6 M) le passage de l'eau est assez rapide pour que le niveau libre de la solution dans le tube avance de plusieurs centimètres en quelques jours et puisse être suivi sur un papier millimétrique. Mais sous cette forme l'appareil est d'un emploi peu pratique et nous avons réduit la longueur du tube à 50 cm, le niveau de la surface libre étant suivi au cathétomètre et noté à 0,01 mm près.

Les mesures demandent beaucoup de soin; les variations diurnes de la température nuisent beaucoup à la précision. Actuellement une mesure dure au minimum 15 jours, et la concentration de la solution ne doit pas être inférieure à 0,5 M, ce qui correspond à une quantité de sel dissous de l'ordre de 0,5 g.

La surface libre avance de 0,3 à 2 mm en 15 jours suivant la nature des sels. Nous avons pu réduire l'erreur probable d'une mesure à 0,02 mm, mais il subsiste des erreurs accidentelles pouvant atteindre exceptionnellement 0,05 mm. Nous pensons pouvoir améliorer tous ces nombres et parvenir à une méthode pratique permettant de fixer une propriété essentielle des solutions et de mesurer directement leur activité.

Il n'a pas été possible de faire des mesures absolues. En effet, le tube plastique ne supporte pas la pression. Avec 1 m d'eau, nous n'avons pas obtenu de débit mesurable. Une pression plus forte déformerait le tube par fluage et il ne serait pas possible de séparer cet effet de celui de la filtration. Les pressions peuvent seulement être comparées les unes aux autres.

La théorie de l'opération est obscure. L'eau ne passe certainement pas par filtration à l'état liquide, mais plutôt beaucoup par diffusion à l'état de vapeur, ou de solution dans la matière plastique. Le rôle de la pression osmotique ne semble pas douteux, bien qu'il soit incompréhensible. Pour un sel (NaCl) les vitesses de passage (en millimètres par jour) sont, aux erreurs de mesure près, proportionnelles aux concentrations

0,67 M :	0,037	Ramené à 1 M :	0,055
1 :	0,061	» :	0,061
2,1 :	0,117	» :	0,056

nombres concordants car l'erreur moyenne est voisine de 5 %.

D'autre part, nous n'avons pas observé de différence sensible entre les vitesses données par différents sels à la même concentration ionique : NaCl, 0,061; KBr, 0,067;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,044.

Il faut tenir compte de ce que l'activité de la solution de thiosulfate n'est que 80 % environ de celle des autres sels; en faisant une correction la valeur 0,044 monte à 0,055, ce qui la rend comparable aux autres.

Cependant nous ne pouvons pas encore affirmer que la pression osmotique soit le seul élément actif à considérer. Le produit dissous pourrait modifier dans une faible mesure la perméabilité du tube. Nous avons des raisons



pour penser que cet effet est nul ou négligeable, mais pour en être sûr il faudra faire encore beaucoup de mesures.

Un tube de polyéthylène (polythène) donnerait une meilleure garantie contre l'action possible des sels dissous, en raison de sa neutralité chimique. Mais avec cette matière nous n'avons pas pu obtenir d'osmose.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

*(École Pratique des Hautes Études,  
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)*



CHIMIE PHYSIQUE. — *Équation de la vague polarographique catalytique.*

Note (\*) de M. AURELIAN CĂLUȘARU, présentée par M. Louis de Broglie.

Des études très récentes, effectuées avec la nitrohydroxylamine, ont permis de comprendre le rôle du cobalt dans le processus de la décharge catalytique de l'hydrogène (réaction de Brdička) et de proposer ainsi un mécanisme général de cette décharge [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Le complexe du cobalt avec la nitrohydroxylamine, qui a des propriétés catalytiques, est monochélatique et a la formule  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_4]^0$  en présence de l'ammonium et  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  en l'absence des autres substances (<sup>1</sup>). La formation de ce complexe produit une diminution de la vague du cobalt. Le courant moyen total  $\bar{i}_t$  représente la somme du courant moyen du complexe ammoniacal  $\bar{i}_{c_0}$ , du courant moyen du complexe catalytique actif  $\bar{i}_k$ , du courant moyen catalytique  $\bar{i}_c$  et du courant moyen correspondant à l'électrolyte de base  $\bar{i}_{el}$ . On peut donc écrire l'équation

$$(1) \quad \bar{i}_t = \bar{i}_{c_0} + \bar{i}_k + \bar{i}_c + \bar{i}_{el}.$$

Le courant qui correspond au complexe ammoniacal du cobalt  $\bar{i}_{c_0}$  est donné par l'équation générale de la courbe polarographique irréversible :

$$(2) \quad \bar{i}_{c_0} = \frac{\bar{i}_{c_0}'}{1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_{c_0}^{1/2}) \alpha_1 n_1 \frac{F}{RT}}},$$

où  $\bar{i}_{c_0}'$  est le courant limite,  $\varepsilon$  le potentiel de l'électrode,  $\varepsilon_{c_0}^{1/2}$  le potentiel de demi-vague expérimental,  $\alpha_1$  le coefficient de transfert effectif,  $n_1$  la valence des ions réagissant à l'électrode,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz et  $T$  la température absolue.

Le courant qui correspond au complexe catalytique actif  $\bar{i}_k$  est donné par la même équation :

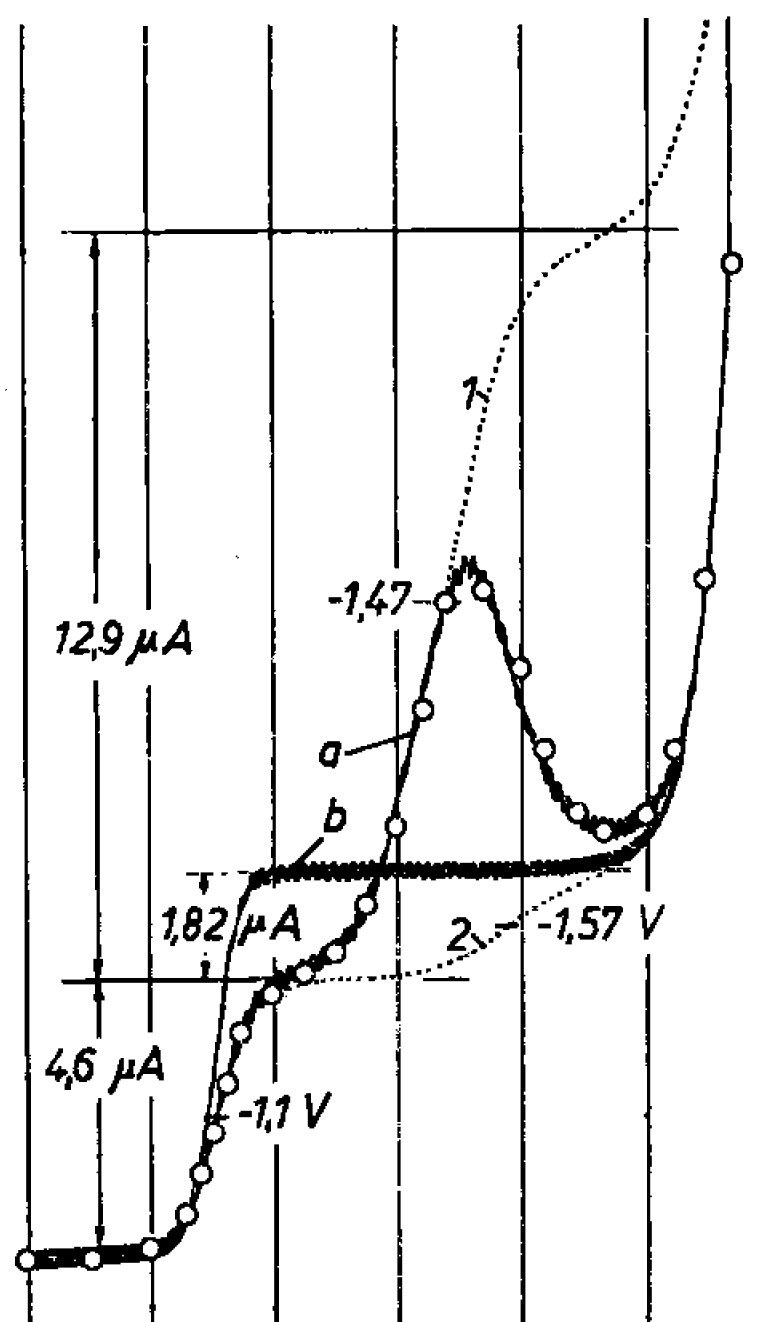
$$(3) \quad \bar{i}_k = \frac{\bar{i}_k'}{1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_k^{1/2}) \alpha_2 n_2 \frac{F}{RT}}},$$

où  $\bar{i}_k'$  est le courant limite du complexe catalytique actif,  $\varepsilon_k^{1/2}$  le potentiel de demi-vague effectif,  $\alpha_2$  le coefficient de transfert,  $n_2$  la valence des ions réagissant à l'électrode.

Pour l'établissement de l'équation du courant moyen catalytique  $\bar{i}_c$ , il est nécessaire de considérer le nombre moyen des ions d'hydrogène  $N$  déchargés par la molécule du complexe actif et la fraction  $x_k$  de la quantité



totale du complexe catalytique actif à la surface de la goutte. On exprime  $x_k$  comme la fraction du courant des molécules non déchargées par rapport au courant  $\bar{i}_k'$  correspondant au nombre total des molécules du complexe. On peut écrire l'équation du courant catalytique en utilisant de même



*a.* Polarogramme expérimental et points calculés au moyen de l'équation (8) pour la solution :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $10^{-3}\text{M}$ ;  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $6 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ; gélatine, 0,02 %. Commencement à  $-0,8\text{V}$ ,  $-200\text{mV/absc.}$ , anode E. S. C.,  $m = 2,73\text{mg/s}^{-1}$ ,  $t_1 = 3\text{s}$ ,  $h = 85\text{cm}$ .

(1) Courbe catalytique dans l'hypothèse du complexe actif non déchargeable; (2) la vague du complexe nitrohydroxylaminique du cobalt dans le cas de l'absence de la décharge catalytique de l'hydrogène.

*b.* Même polarogramme en l'absence de  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_8$ .

l'équation de la courbe polarographique, où, à la place du courant limite, on met au numérateur le produit  $x_k N(\bar{i}_k'/n_2)$

$$(4) \quad \bar{i}_c = \frac{x_k N \frac{\bar{i}_k'}{n_2}}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_c^{1/2}\right) z_3 n_3 \frac{F}{RT}}},$$

où  $\varepsilon_c^{1/2}$  est le potentiel de demi-vague de la vague correspondant à la décharge catalytique de l'hydrogène,  $z_3$  le coefficient de transfert et  $n_3 = 1$  (hydrogène). La fraction du courant qui correspond aux molécules déchargées étant  $\bar{i}_k/\bar{i}_k'$ , la même fraction correspondant aux molécules non déchargées est

$$(5) \quad x_k = 1 - \frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_k'}.$$



En tenant compte des relations (3) et (5), l'équation (4) peut être écrite :

$$(6) \quad \bar{i}_c = \left[ 1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_k^{1/2}\right) \alpha_2 n_2 \frac{F}{RT}}} \right] \frac{N \frac{\bar{i}_k}{n_2}}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_c^{1/2}\right) \alpha_3 n_3 \frac{F}{RT}}}.$$

Pour le terme  $i_{cl}$  de (1), il suffit d'utiliser la relation simplifiée

$$(7) \quad \bar{i}_{cl} = \alpha c e^{-\left(\varepsilon - \varepsilon_{cl}^{1/2}\right) n_4 \frac{F}{RT}}.$$

En effet, la concentration de l'électrolyte est très élevée par rapport à la concentration des autres composants de la solution.  $\alpha$  est la constante d'Ilkovič,  $c$  la concentration,  $\varepsilon_{cl}^{1/2}$  le potentiel de demi-vague de l'ion de l'électrolyte de base et  $n_4$  la valence du même ion. Pour l'enregistrement des vagues catalytiques, on utilise en général comme électrolyte de base des solutions de sels d'ammonium. Dans ce cas, la décharge est un processus réversible et le coefficient de transfert n'intervient pas dans les équations.

En considérant les relations (2), (3), (6) et (7), l'équation (1) devient

$$(8) \quad \bar{i}_l = \frac{\bar{i}_{Co}}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_{Co}^{1/2}\right) \alpha_1 n_1 \frac{F}{RT}}} + \frac{\bar{i}_k}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_k^{1/2}\right) \alpha_2 n_2 \frac{F}{RT}}} + \left[ 1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_k^{1/2}\right) \alpha_2 n_2 \frac{F}{RT}}} \right] \frac{N \frac{\bar{i}_k}{n_2}}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_c^{1/2}\right) \alpha_3 n_3 \frac{F}{RT}}} + \alpha c e^{-\left(\varepsilon - \varepsilon_{cl}^{1/2}\right) n_4 \frac{F}{RT}}.$$

Cette équation représente l'équation générale complète qui donne la courbe polarographique catalytique en présence du cobalt.

Pour la vérification expérimentale de l'équation (8), on utilise le système :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $10^{-3}\text{M}$ ;  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$  (nitrohydroxylamine de sodium),  $6 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ; gélatine, 0,02 %. La figure 1 représente le polarogramme expérimental et les points théoriques calculés à l'aide de l'équation (8). Sur la même figure, la courbe supérieure (1) montre la vague catalytique dans l'hypothèse du complexe actif non déchargeable et la courbe inférieure (2) la vague que donnerait le complexe en l'absence d'une décharge catalytique de l'hydrogène. On peut constater un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées au moyen de l'équation (8).

Dans le calcul, on a utilisé les valeurs numériques suivantes :  $\varepsilon_{Co}^{1/2} = -1,1\text{ V}$  (expérimental),  $\bar{i}_{Co} = 4,6\text{ }\mu\text{A}$  (expérimental),  $\alpha_1 = 0,9$  (déduit de la pente du polarogramme),  $n_1 = 2$  (valence du cobalt dans le complexe ammoniacal),  $\varepsilon_k^{1/2} = -1,57\text{ V}$  [par approximation successive autour de la valeur  $-1,6\text{ V}$  (<sup>1</sup>) et *fig. 1*],  $\bar{i}_k = 1,82\text{ }\mu\text{A}$  (différence entre la vague du cobalt en l'absence, *fig. 1 b*, et en présence, *fig. 1 a*, du nitrohydroxylamine de sodium),  $\alpha_2 = 0,5$  (déduit de la pente de la portion descendante de la vague catalytique, *fig. 1*),  $n_2 = 2$  (nombre de charges nécessaire pour la



décharge du cobalt du complexe nitrohydroxylaminique),  $\varepsilon_c^{1/2} = -1,47$  V (par approximation successive autour de la valeur du potentiel au maximum de la vague catalytique  $-1,5$  V),  $N = 14$  (nombre d'ions d'hydrogène déchargés par molécule de complexe, déduit par approximation successive de la vague catalytique),  $z_s = 1$  (déduit de la pente ascendante de la vague catalytique),  $n_s = 1$  (valence de l'hydrogène),  $zc = 39,1$  (calculé),  $\varepsilon_c^{1/2} = -1,92$  V (par approximation autour de la valeur  $-1,9$  V, correspondant à la partie supérieure du polarogramme de l'électrolyte de base),  $n_s = 1$  (valence de l'ammonium). Pour  $RT/F$ , on a utilisé la valeur courante de  $0,058$  V.

Il est important de noter que dans le cas d'un accord très bon avec l'expérience (*fig. 1*), les paramètres de l'équation (8) sont déterminés d'une manière univoque. Pour  $\alpha$ , la précision nécessaire est  $\pm 0,1$ , pour  $N \pm 0,5$  atomes par complexe et pour les potentiels de demi-vague  $\pm 10$  mV.

On peut remarquer qu'à l'aide de la formule (8) et du polarogramme expérimental, on peut calculer avec précision le nombre  $N$  des ions d'hydrogène déchargés par chaque molécule de complexe. Dans le cas du complexe nitrohydroxylaminique du cobalt, dans les conditions spécifiées, ce nombre est égal à 14 ions par molécule de complexe. On ne connaît pas jusqu'à présent une autre possibilité de calculer ce nombre.

En ce qui concerne le coefficient de transfert de la décharge catalytique de l'hydrogène, on peut observer que sa valeur est égale à 1, alors qu'elle est égale à 0,5 dans la majorité des cas de la décharge normale de l'hydrogène. Dans le cas représenté sur la figure il n'a pas été possible d'obtenir une bonne concordance avec une valeur autre que l'unité.

L'observation microscopique a montré l'absence de toute agitation autour de la goutte; les processus hydrodynamiques ne produisent, dans ce cas, aucune déformation des vagues polarographiques.

(\*) Séance du 29 novembre 1965.

(<sup>1</sup>) A. CĂLUȘARU et J. KŮTA, *Nature*, 207, 1965, p. 750.

(<sup>2</sup>) A. CĂLUȘARU et J. KŮTA, *Elektrochemische Methoden und Prinzipien in Molekular-Biologie*, Symposium, Iéna, mai, 1965.

(<sup>3</sup>) A. CĂLUȘARU et J. KŮTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* (sous presse).

(Institut de Polarographie « Jaroslav Heyrovsky »  
de l'Académie Tchécoslovaque des Sciences,  
Vlašská 9, Prague 1, Tchécoslovaquie.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la concentration sur le pouvoir thermo-électrique initial du mélange  $\text{NO}_3\text{Ag}-\text{NO}_3\text{Tl}$  fondu.* Note (\*) de Mme JOSETTE DUPUY, présentée par M. Louis de Broglie.

Par des mesures de f. é. m. de pile thermique nous mettons en évidence des comportements différents pour les mélanges  $\text{NO}_3\text{Ag}-\text{NO}_3\text{Tl}$  et  $\text{NO}_3\text{Ag}-\text{NO}_3\text{Na}$ . L'analyse de l'influence de l'interface permet d'obtenir une fonction P directement liée aux grandeurs de transport pour les solutions régulières.

Les propriétés de transport dans les sels fondus sont influencées par les forces à courte distance (<sup>1</sup>), ce qui rend possible un rapprochement avec les liquides autres que les liquides ioniques fondus.

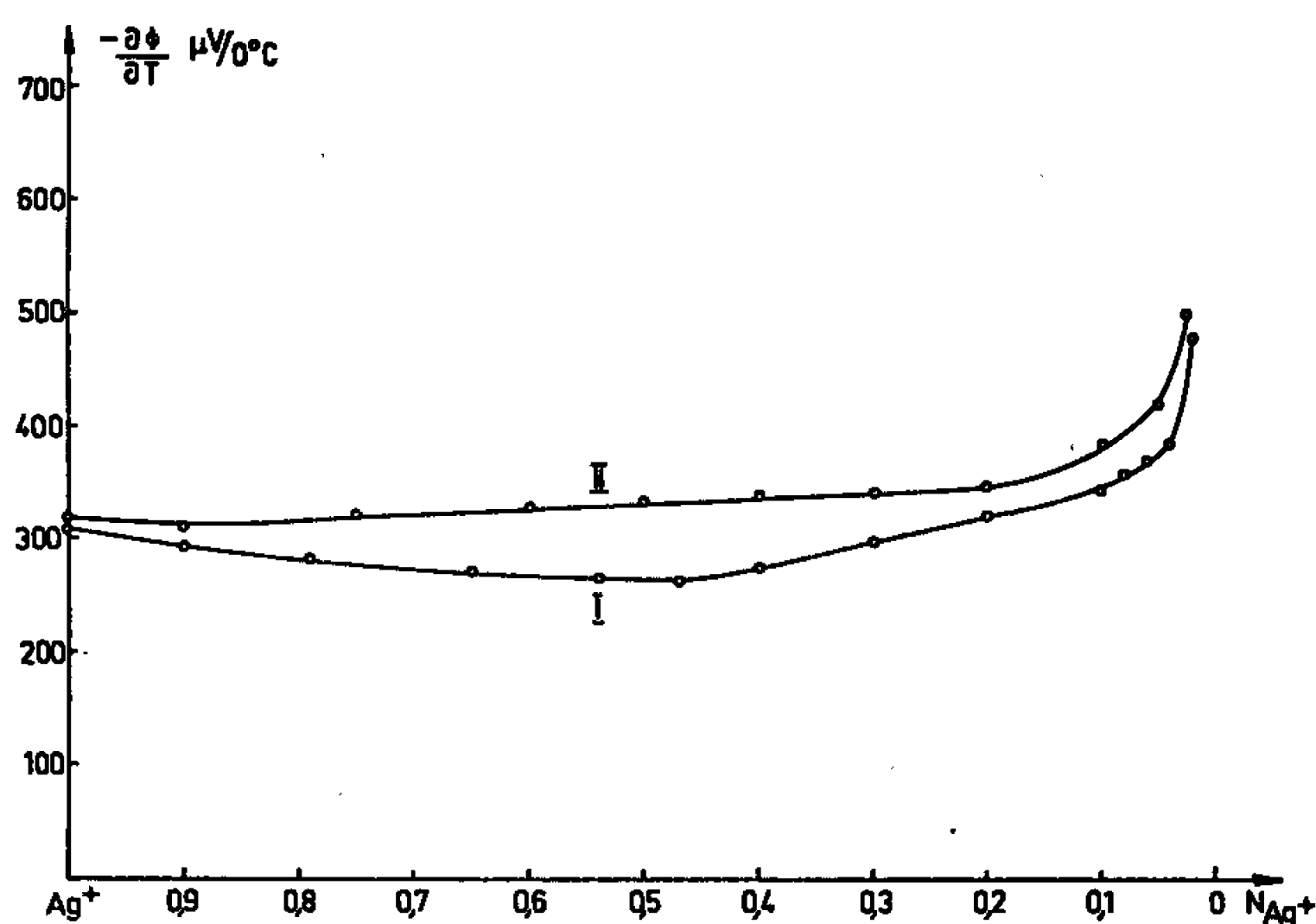


Fig. 1.

Pour déterminer cette influence nous abordons l'étude comparative des thermopiles de mélanges  $\text{AgNO}_3\text{-XNO}_3$ , dans lesquels les forces d'interactions diffèrent suivant la nature de l'ion X, en nous attachant à délimiter le rôle joué par l'interface dans le pouvoir thermoélectrique total mesuré  $\partial\Phi/\partial T$ .

Les variations de  $\partial\Phi/\partial T$  pour le mélange  $\text{AgNO}_3\text{-TlNO}_3$  ont été étudiées à  $212 \pm 1/10^\circ\text{C}$ , donc près des températures de fusion des deux sels. Le nitrate d'argent et le nitrate de thallium ont été soigneusement recristallisés et séchés. La température maximale atteinte n'a jamais dépassé  $280^\circ$  afin d'éviter une décomposition partielle du mélange. L'atmosphère neutre au-dessus du bain n'a pas d'influence sur les résultats expérimentaux. Le mélange a été introduit liquide dans la cellule thermique afin d'éviter la formation de gradients de concentration dus aux différences de densité des composants purs. Le pouvoir thermoélectrique mesuré est négatif



par rapport aux conventions de signe généralement admises. Il est de la forme

$$(1) \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\text{mes}} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\text{hétér}} + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\text{diff}}.$$

Le terme

$$(2) \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\text{hétér}} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_0 + \frac{\partial RT \log a_{\text{Ag}^+}}{\partial T}$$

représente le coefficient de température de la différence de potentiel de contact métal-solution,  $(\partial\Phi/\partial T)_0$  étant celui relatif à l'interface métal-nitrate d'argent pur, et  $a_{\text{Ag}^+}$  le coefficient d'activité de l'ion  $\text{Ag}^+$  dans

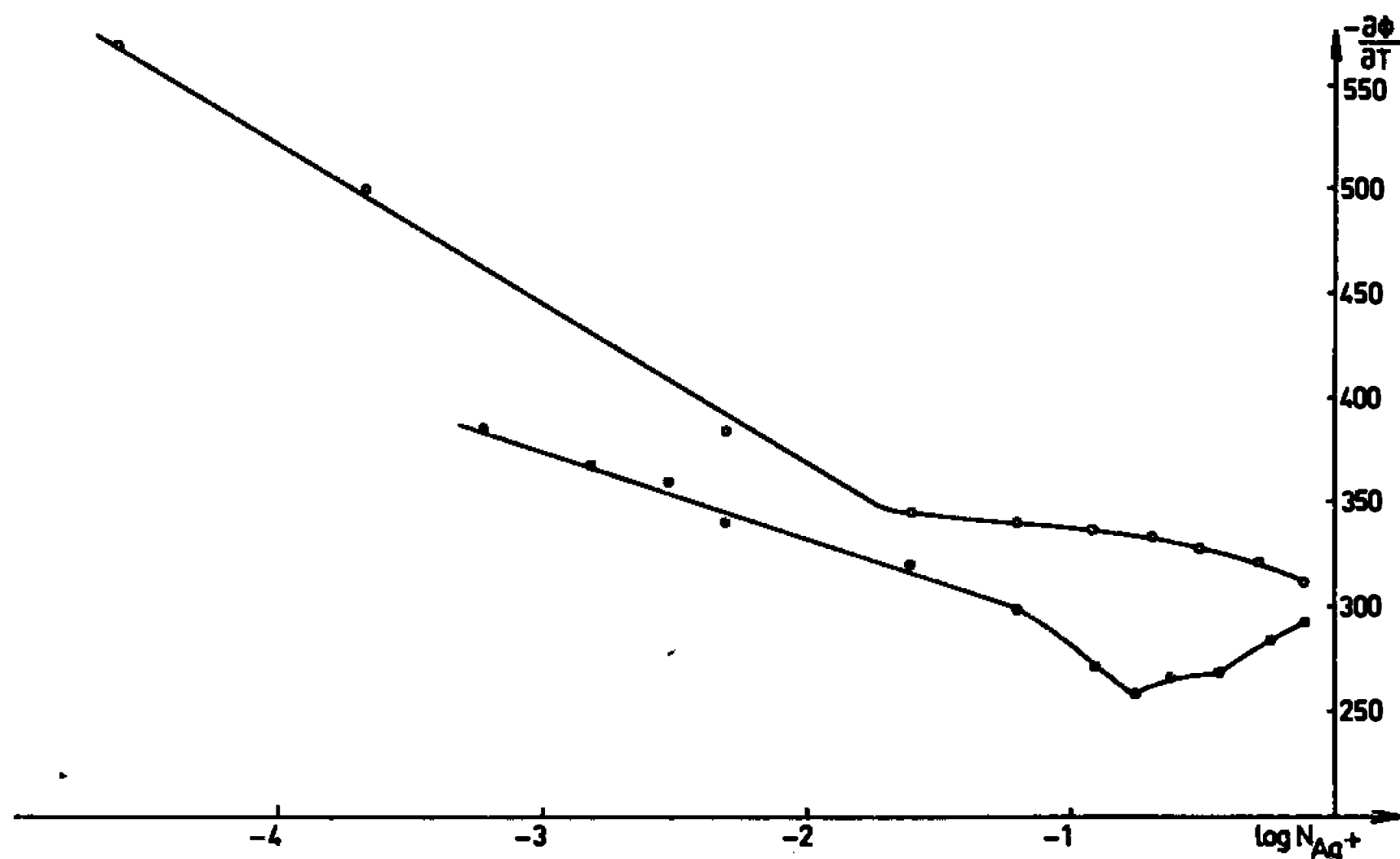


Fig. 2.

le mélange. La thermodynamique des processus irréversible <sup>(2)</sup> permet d'écrire  $(\partial\Phi/\partial T)_{\text{diff}}$  avant que l'effet Soret ne s'établisse,

$$(3) \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\text{diff}} = -\sum_k \frac{t_k}{z_k F} \frac{Q'_k}{T} - \sum_k \frac{t_k}{z_k F} \frac{(\text{grad } \mu_k)_T}{\text{grad } T},$$

$Q'_k$  et  $t_k$  étant respectivement la chaleur et le nombre de transport de l'espèce  $k$ . La f. é. m. de la pile thermique exprimée par la relation

$$(4) \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_0 + \frac{\partial RT \log a_{\text{Ag}^+}}{\partial T} - \sum_k \frac{t_k}{F z_k} \frac{Q'_k}{T} - \sum_k \frac{t_k}{F z_k} \frac{(\text{grad } \mu_k)_T}{\text{grad } T}$$

dépend de la nature des ions dans le mélange autres que ceux pour lesquels l'électrode est réversible. La structure intrinsèque de la relation (4) se prête assez mal à une discussion directe des mesures par manque de données sur les mobilités et les nombres de transport du mélange étudié. Cependant, il peut être fructueux de comparer ces résultats à ceux relatifs à la pile thermique  $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$  <sup>(3)</sup> et de situer le comportement de ces mélanges par rapport aux conclusions générales des électrolytes aqueux.



Les résultats donnés dans la figure 1 relatifs aux deux mélanges peuvent être pressentis, compte tenu du caractère partiellement covalent des forces de liaison dans le nitrate de thallium. Cette différence de comportement est essentiellement due à deux influences fonction de la concentration : l'écart à la régularité des solutions et la variation des grandeurs de transport.

La figure 2 représente les variations de  $\partial\Phi/\partial T$  en fonction de  $\log N_{Ag^+}$ .

Pour le mélange  $AgNO_3-NaNO_3$ ,  $\partial\Phi/\partial T$  est une fonction linéaire de  $\log N_{Ag^+}$  avec une pente voisine de  $R/F$  pour les faibles concentrations en  $Ag^+$ . Ce résultat est analogue aux résultats obtenus avec les solutions aqueuses diluées [(1) à (7)]. Il traduit un comportement de solution idéale.

Pour toutes les autres concentrations et pour le mélange  $NO_3 Ag-NO_3 Tl$ , le comportement de  $\partial\Phi/\partial T$  est différent. Ceci nous amène à définir une fonction  $P$  indépendante du comportement thermodynamique des mélanges par la relation

$$P = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{mes} - \left[ \frac{R}{F} \log N_{Ag^+} + \frac{R}{F} \log \gamma_A - \frac{1}{F} \frac{\Delta \bar{H}_M}{T} \right],$$

$$P = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_0 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{diff},$$

$\Delta \bar{H}_M$  étant la chaleur de mélange partielle, calculable à partir des chaleurs de mélange mesurées par calorimétrie (\*). L'écart entre les valeurs de  $P$  et les valeurs de  $P_{idéal}$  défini par la relation

$$P_{idéal} = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{mes} - \frac{R}{F} \log N_{Ag^+},$$

traduit l'écart à la régularité des solutions étudiées. Si cet écart est faible, ce qui peut être espéré pour les mélanges binaires considérés, l'expression  $P$  se simplifie

$$P = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_0 - \sum_k \frac{1}{F} \frac{t_k}{t_+} \frac{Q_k^*}{T}$$

et permet (") de mettre en évidence des variations structurales possibles par variations des chaleurs de transport avec la concentration.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) J. RICE, *Trans. Far. Soc.*, 58, 1962, p. 499.

(2) S. R. DE GROOT, *J. Phys. Rad.*, 7, 1947, p. 13.

(3) R. SCHNEEBAUM et B. R. SUNDHEIM, *Disc. Far. Soc.*, 32, 1961, p. 197.

(4) J. N. AGAR et W. G. BRECK, *Trans. Far. Soc.*, 53, 1957, p. 167-179.

(5) H. J. V. TYRREL, G. L. HOLLIS, *Trans. Far. Soc.*, 48, 1952, p. 893.

(6) K. SASAKI, *J. Chem. Soc. Japan*, 82, 1961, p. 650.

(7) J. C. GOODRICH, F. R. GOYAN, E. E. MORSE, R. G. PRESTON et M. P. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4411.

(8) O. J. KLEPPA, R. B. CLARKE et L. S. HERSH, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 175.

(9) Résultats en cours de publication.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique des systèmes ternaires par voie électrochimique : le mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de potassium.* Note (\*) de M. JACKY GUION, présentée par M. Louis de Broglie.

Des mesures de forces électromotrices sur des cellules de concentration avec transfert, montrent que les solutions nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de potassium sont régulières. A partir de nos résultats et d'un modèle structural pour le pseudo-réseau liquide, nous confirmons les résultats obtenus par voie calorimétrique pour les mélanges binaires de nitrates alcalins.

Dans un travail antérieur (1), nous avons établi le caractère régulier des solutions nitrate d'argent-mélange eutectique de nitrate de lithium-nitrate de potassium. Dans cette étude nous avons fait varier la compo-

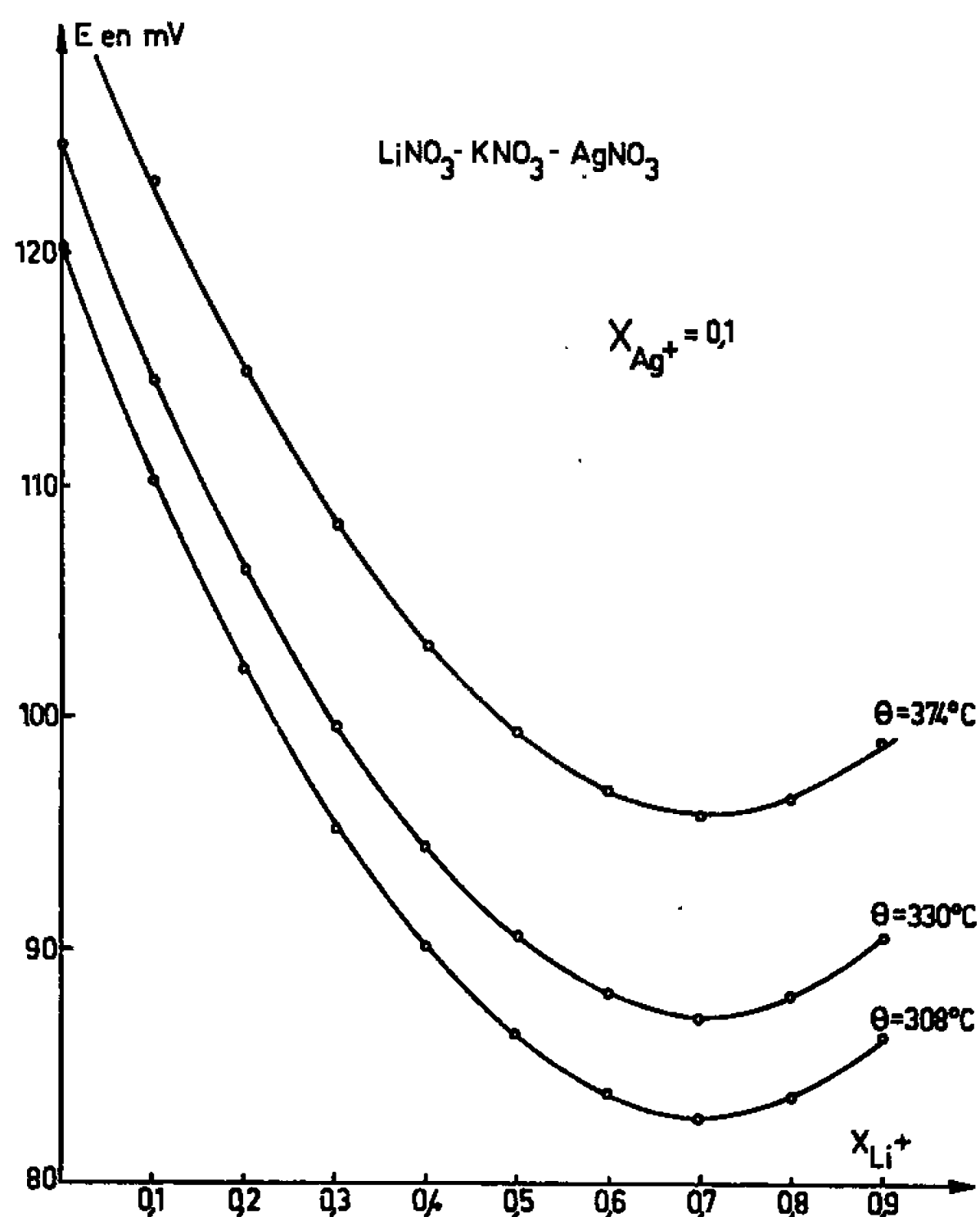
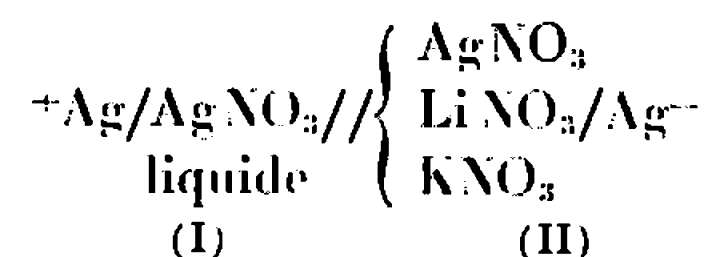


Fig. 1.

sition relative du mélange de nitrate alcalin, pour deux valeurs de  $X_{Ag+}$ , 0,1 et 0,2. Nous mesurons la f. é. m. de la chaîne galvanique suivante :





$X_{Ag^+}$ ,  $X_{Li^+}$ ,  $X_{K^+}$ , désignent les fractions ioniques respectives du compartiment (II).

La cellule de mesures, les conditions opératoires, ont été décrites précédemment (<sup>2</sup>). Les variations de la f. é. m. en fonction de la température, montrent qu'on obtient pour chaque valeur de  $X_{Ag^+}$  un réseau de droites parallèles avec pour pente respective :

$$X_{Ag^+} = 0,1, \quad \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0,200;$$

$$X_{Ag^+} = 0,2, \quad \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0,139.$$

Ces valeurs correspondent exactement aux valeurs qu'on devrait observer si les solutions étaient idéales. Ceci permet de conclure que l'entropie de mélange de ces solutions est idéale et que les valeurs de  $E^{\text{excès}}$  correspon-

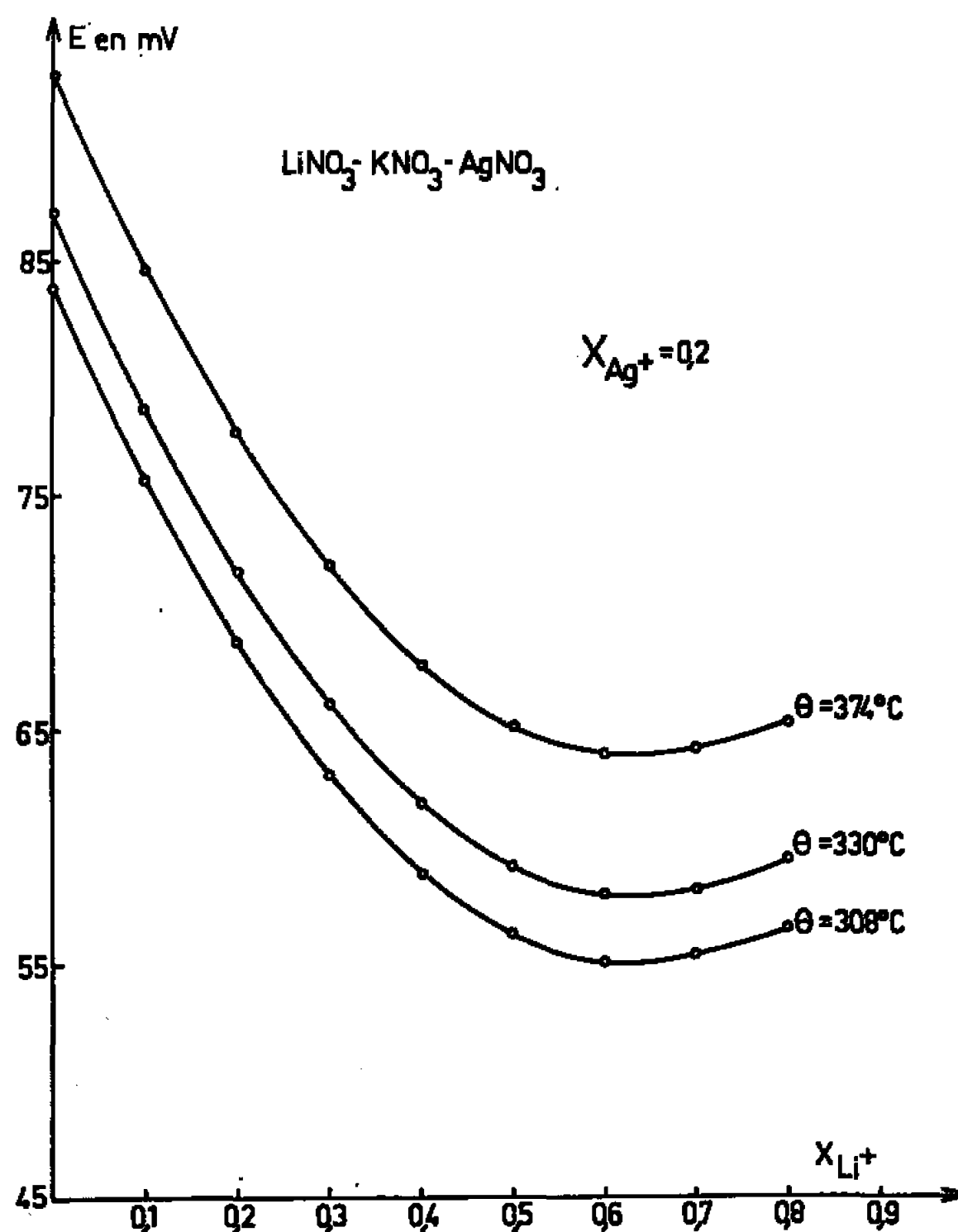


Fig. 2.

dantes sont indépendantes de la température. En l'absence de données calorimétriques sur ces mélanges nous pouvons seulement conclure au caractère régulier de ces solutions au sens de Hildebrand (<sup>3</sup>). On pourra écrire, en particulier

$$E^E = h_{AgNO_3}^E.$$

Nos résultats expérimentaux sont présentés sur les figures 1 et 2, pour trois températures seulement, sous la forme  $E = f(X_{Li^+})$ . Ces courbes



présentent un minimum, pour une valeur du rapport  $X_{Li+}/X_{K+}$  plus très voisine de la composition eutectique binaire.

A partir d'un modèle structural pour le pseudo-réseau liquide, décrit par Forland <sup>(1)</sup>, on peut montrer que l'enthalpie partielle molaire du nitrate d'argent s'écrit

$$h_{AgNO_3}^E = X_{Li+}^2 \cdot b'_{Li+-Ag+} + X_{K+}^2 \cdot b'_{K+-Ag+} + X_{Li+} \cdot X_{K+} (b'_{Li+-Ag+} - b'_{Li+-K+} + b'_{K+-Ag+}).$$

Dans une étude précédente <sup>(2)</sup> on avait trouvé  $b'_{Li+-Ag+} = 850 \text{ cal-mole}^{-1}$ ; nous avons confirmé de plus que les solutions  $AgNO_3$ - $KNO_3$  sont régulières pour les concentrations  $X_{Ag+}$  choisies, avec pour valeur de  $b'_{K+-Ag+}$ ,  $-120 \text{ cal-mole}^{-1}$ . Nous pouvons alors déterminer la valeur de  $b'_{K+-Li+}$  à partir de nos résultats expérimentaux. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau I, dans lequel nous avons fait figurer les résultats de Kleppa <sup>(3)</sup> obtenus par voie calorimétrique.

TABLEAU I.

$$X_{Ag+} = 0,1.$$

$X_{Li+} \dots \dots$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$b'_{Li-K} \dots \dots$	-1595	-1630	-1650	-1645	-1635	-1650	-1685	-1622

$$X_{Ag+} = 0,2.$$

$X_{Li+} \dots \dots$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$b'_{Li-K} \dots \dots$	-1605	-1615	-1635	-1680	-1675	-1675	-1640

$LiNO_3$ - $KNO_3$  étudié par calorimétrie <sup>(4)</sup>.

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
-1800	-1850	-1880	-1900	-1910	-1920	-1960	-1900	-1860

L'incertitude sur la valeur de  $b'_{Li+-K+}$  peut être estimée de l'ordre de 15 %, ce qui permet d'affirmer que les valeurs obtenues par notre méthode, compte tenu de la simplicité du modèle théorique utilisé, sont très satisfaisantes.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) M. BAKES, J. GUION et J. BRENET, *Electroch. Acta*, 10, 1965, p. 1001.

(2) J. GUION, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1964.

(3) J. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 66.

(4) T. FORLAND, *Fused Salts*, B. R. Sundheim, New York, 1964.

(5) M. BAKES et J. GUION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1223.

(6) O. J. KLEPPA et L. S. HERSH, *J. Chem. Phys.*, 34, n° 2, 1961, p. 351.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du corps solide,  
Faculté des Sciences,  
1, rue Biais-Pascal, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du début du frittage du bioxyde d'uranium.*  
 Note (\*) de MM. JEAN-JACQUES BACMANN, GEORGES CIZERON et ROGER DELMAS, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude du début du frittage du bioxyde d'uranium, sous hydrogène, par une méthode dilatométrique, pour des températures comprises entre 700 et 850°C a montré que le retrait isotherme des comprimés, peut s'exprimer sous la forme d'une puissance  $n^{\text{ième}}$  du temps dont l'exposant est proche de 0,33. De l'analyse des différentes courbes enregistrées dans l'intervalle de températures précité, il est possible de déduire une énergie d'activation de 100 kcal/mole.

Nous avons étudié le retrait isotherme, sous hydrogène, de comprimés de bioxyde d'uranium afin de préciser la cinétique du phénomène dans un domaine de températures comprises entre 700 et 850°C. Une étude

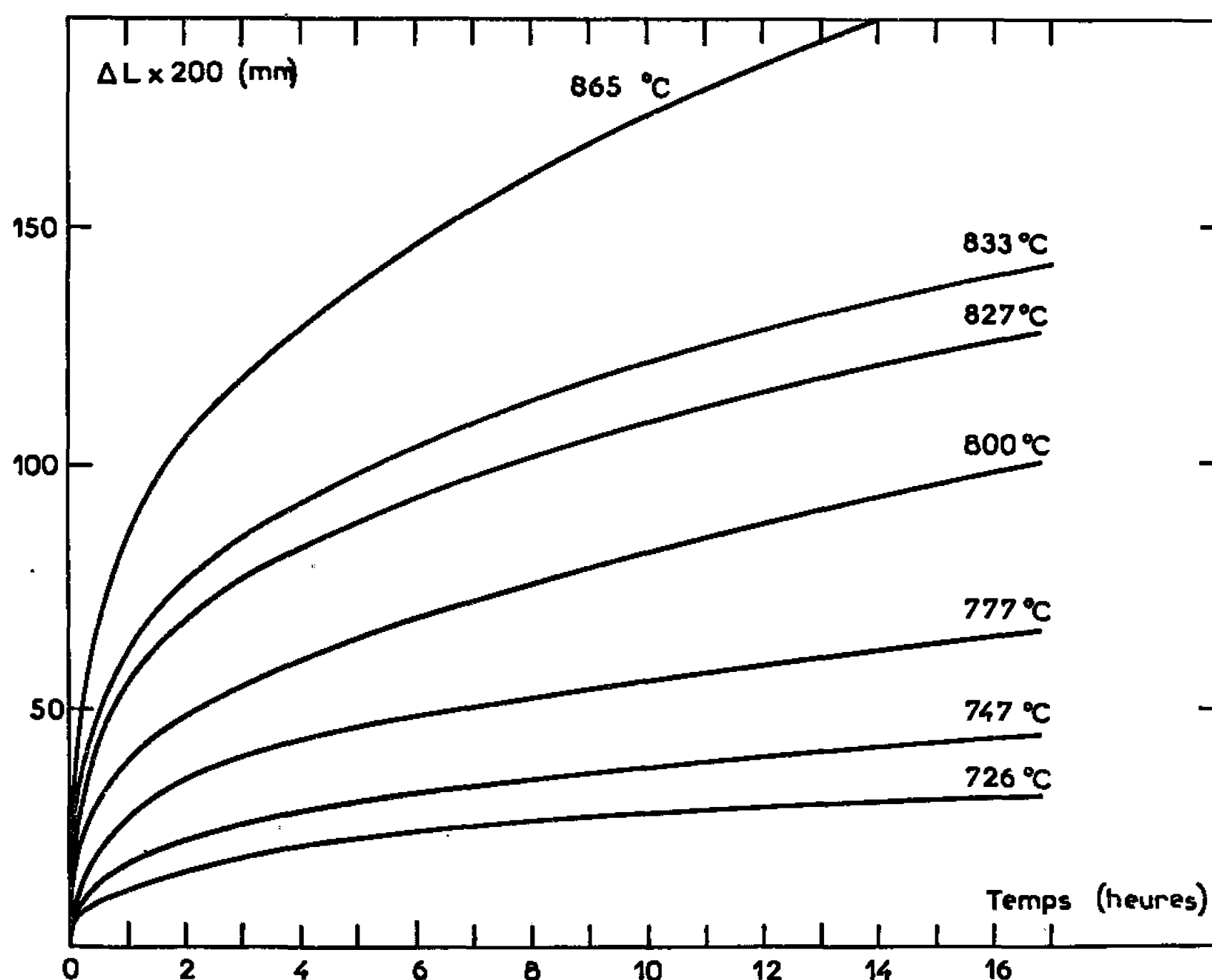


Fig. 1. — Courbes de retrait isotherme.  
 UO<sub>2</sub> ordinaire.

préliminaire avait en effet montré que la majeure partie du retrait est acquise entre 700 et 1200°C. Il apparaissait donc logique d'étudier en premier lieu l'évolution du processus de frittage à différentes températures de cet intervalle en commençant par la zone des basses températures.

Le bioxyde d'uranium utilisé a été obtenu par réduction ménagée du trioxyde issu de la calcination d'un uranate d'ammonium suivant un processus déjà décrit (1). Le produit résultant de ces opérations est une poudre très fine de morphologie très irrégulière et de surface spécifique égale à 12 m<sup>2</sup>/g; elle a été stabilisée par oxydation ménagée à l'air. Les essais ont été réalisés sur des échantillons parallélépipédiques (5 × 5 × 25 mm<sup>3</sup>) mis en



forme dans une matrice « flottante », sans adjonction de liant organique, en utilisant une pression de  $4\text{ t/cm}^2$ ; la densité apparente des comprimés était de 5,47 (soit 50 % de la densité théorique). Le retrait pris par les échantillons pendant le premier stade du frittage a été étudié dans un dilatomètre, suivant leur plus grande dimension, perpendiculairement à la direction de compression. Les expériences ont été conduites sous hydrogène dont la teneur en oxygène est abaissée par action catalytique et qui est ensuite séché sur du perchlorate de magnésium. Une étude thermogravimétrique préalable du comportement des échantillons a montré que dans le domaine de températures où le frittage a été étudié, le rapport O/U s'abaisse de sa valeur initiale de 2,27 à une valeur voisine de 2,00; cette réduction s'opère pendant le chauffage et est terminée avant que le retrait des comprimés ne soit observable.

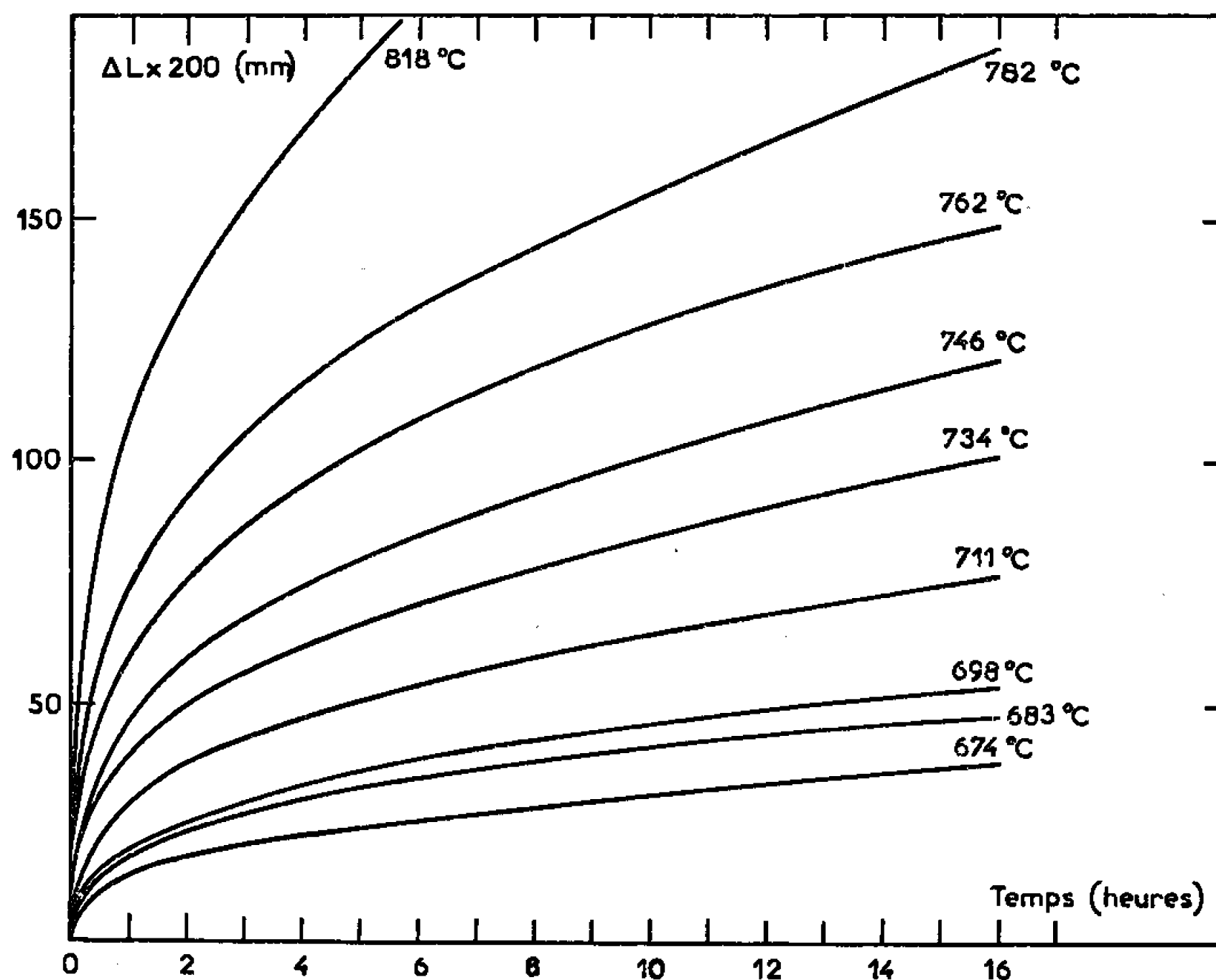


Fig. 2. — Courbes de retrait isotherme.  
UO<sub>2</sub> sphérique.

Les résultats dilatométriques sont représentés sur la figure 1. Les courbes obtenues ont été interprétées à l'aide de la méthode différentielle tenant compte de la correction d'origine (<sup>2</sup>). Toutes ces courbes répondent à une équation générale de la forme

$$\frac{\Delta L}{L_0} = kt^n,$$

$\Delta L$ , variation de longueur de l'échantillon;

$L_0$ , longueur initiale de l'échantillon;

$t$ , temps;

$k$ , constante dépendant de la température, de la taille de particules, de caractéristiques physiques du matériau.

La valeur moyenne trouvée pour  $n$  est voisine de 0,32. Dans le but de vérifier si cette valeur de  $n$  est liée à la forme géométrique des particules



du bioxyde, une nouvelle série de courbes isothermes a été enregistrée avec une poudre dont les granules étaient sphériques et de taille moyenne voisine (*fig. 2*). Ces courbes répondent à une équation du même type dans laquelle  $n$  est égal à 0,33. La géométrie des particules ne semble donc pas jouer un rôle prépondérant en ce qui concerne la valeur de l'exposant  $n$ .

Sans préjuger du mécanisme contrôlant le phénomène, la valeur trouvée pour  $n$  est comparable à celles déjà mentionnées dans le cas de modèles théoriques de frittage [(<sup>3</sup>) à (<sup>6</sup>)]. Le tracé des courbes  $1/n \log_e k$  en fonction

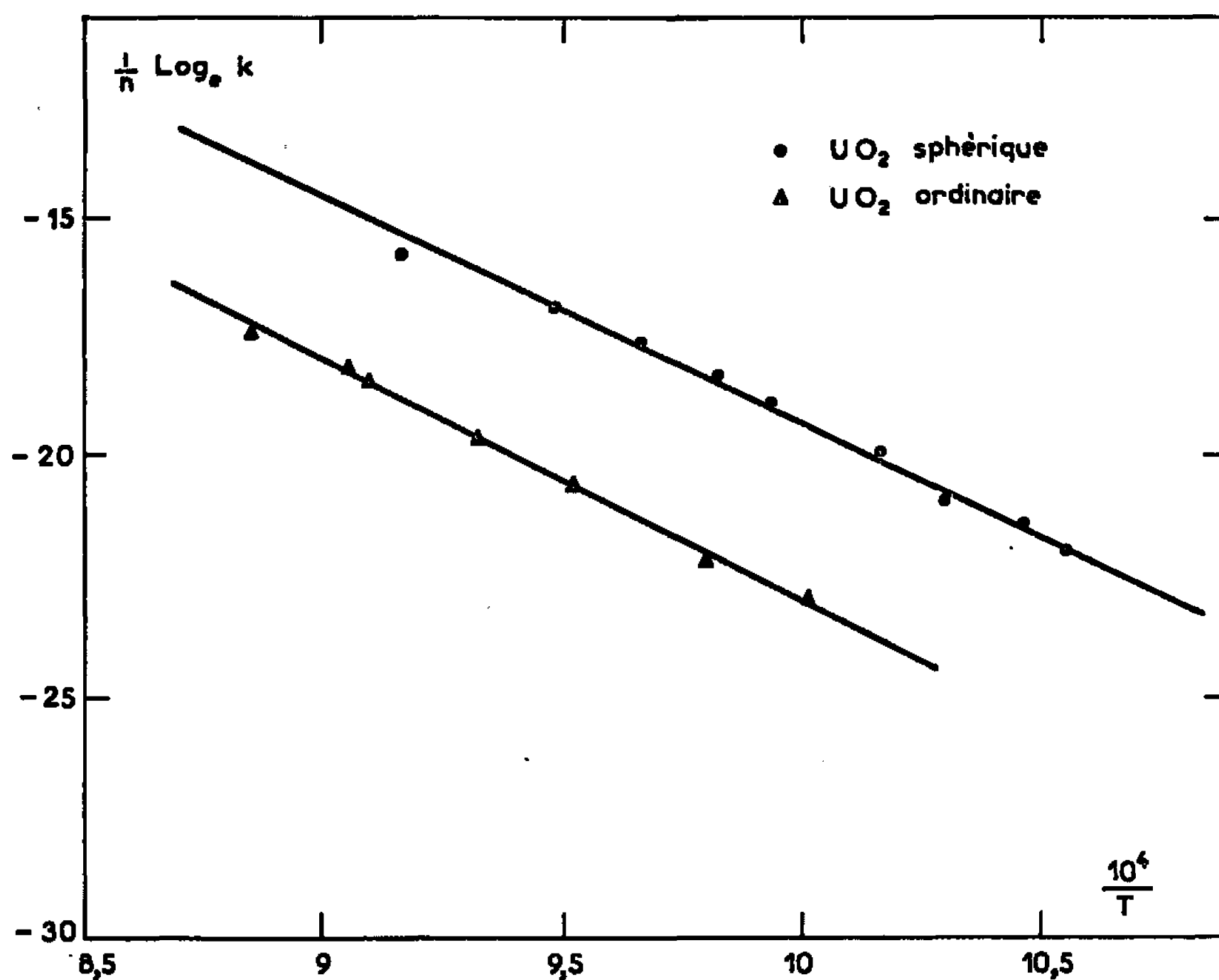


Fig. 3. — Détermination de l'énergie d'activation du phénomène de retrait.

de  $1/T$  (<sup>2</sup>) conduit à une énergie d'activation de 100 kcal/mole (*fig. 3*) qui peut être rapprochée des différentes valeurs déjà publiées pour l'auto-diffusion de l'uranium dans le bioxyde d'uranium [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)]. Des études du processus de frittage du bioxyde d'uranium à des températures plus élevées et pendant des durées plus importantes apparaissent nécessaires pour permettre une meilleure compréhension du phénomène.

(\*) Séance du 29 novembre 1965.

(<sup>1</sup>) B. FRANÇOIS, R. DELMAS, R. CAILLAT et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 925.

(<sup>2</sup>) CIZERON, *Thèse*, Paris, 1957.

(<sup>3</sup>) W. D. KINGERY et M. BERG, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 10, 1955, p. 1205.

(<sup>4</sup>) R. L. COBLE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 41, n° 2, 1958, p. 55.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Action des métaux étrangers divisés sur la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.* Note (\*) de MM. **WEHNER VERHOEVEN** et **BERNARD DELMON**, présentée par M. Paul Pascal.

Parmi les métaux finement divisés, certains, tels le cuivre, le palladium et le platine, accélèrent considérablement la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de nickel pulvérulent. Ces métaux étant connus comme catalyseurs d'hydrogénation, l'effet qu'ils provoquent suggère l'existence de catalyses vraies dans les réactions des solides, au moins au stade de la germination.

On sait que certaines réactions des solides, en particulier la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène, ont une allure sigmoïde marquée. L'explication réside dans le fait que l'échange des valences ne se produit facilement qu'au niveau de l'interface entre l'oxyde et le métal. Au début, les germes du métal doivent se former : la réaction ne s'amorce que lentement. L'accélération, puis le ralentissement de la transformation dans les stades ultérieurs sont le résultat des variations de l'aire de l'interface entre l'oxyde et le métal.

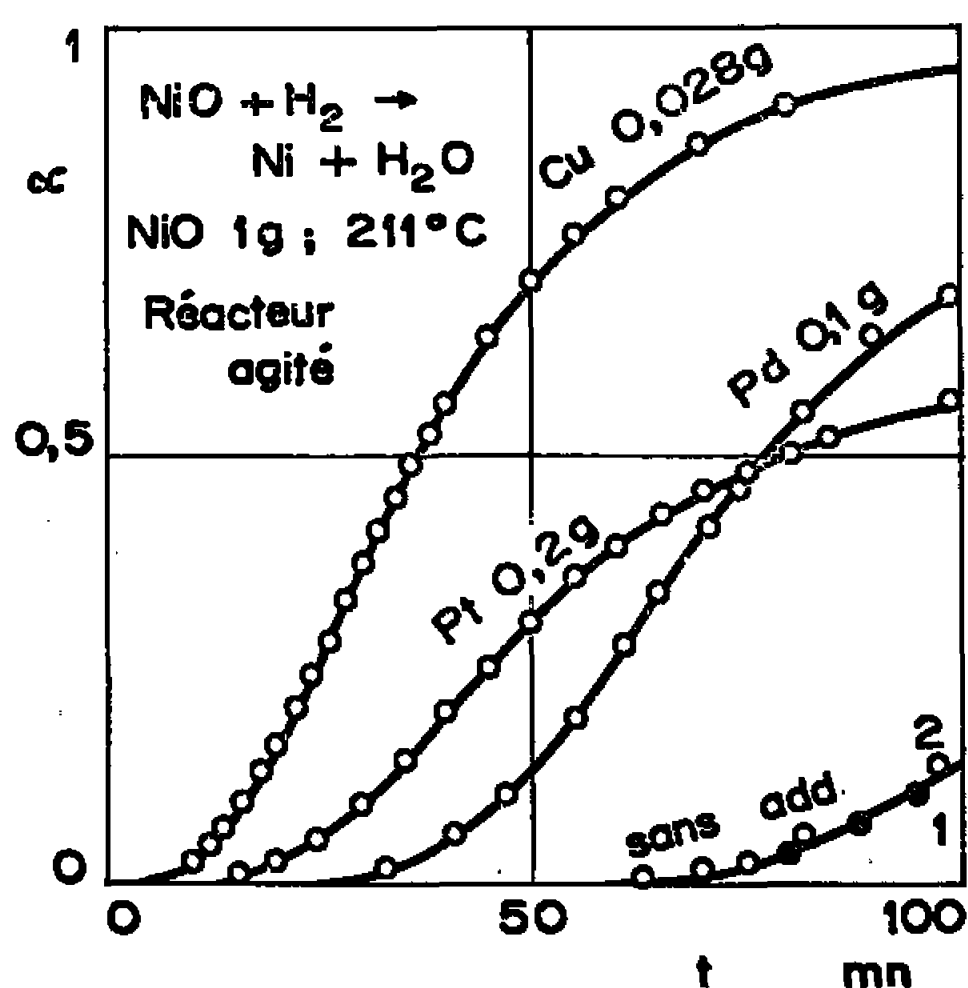


Fig. 1.

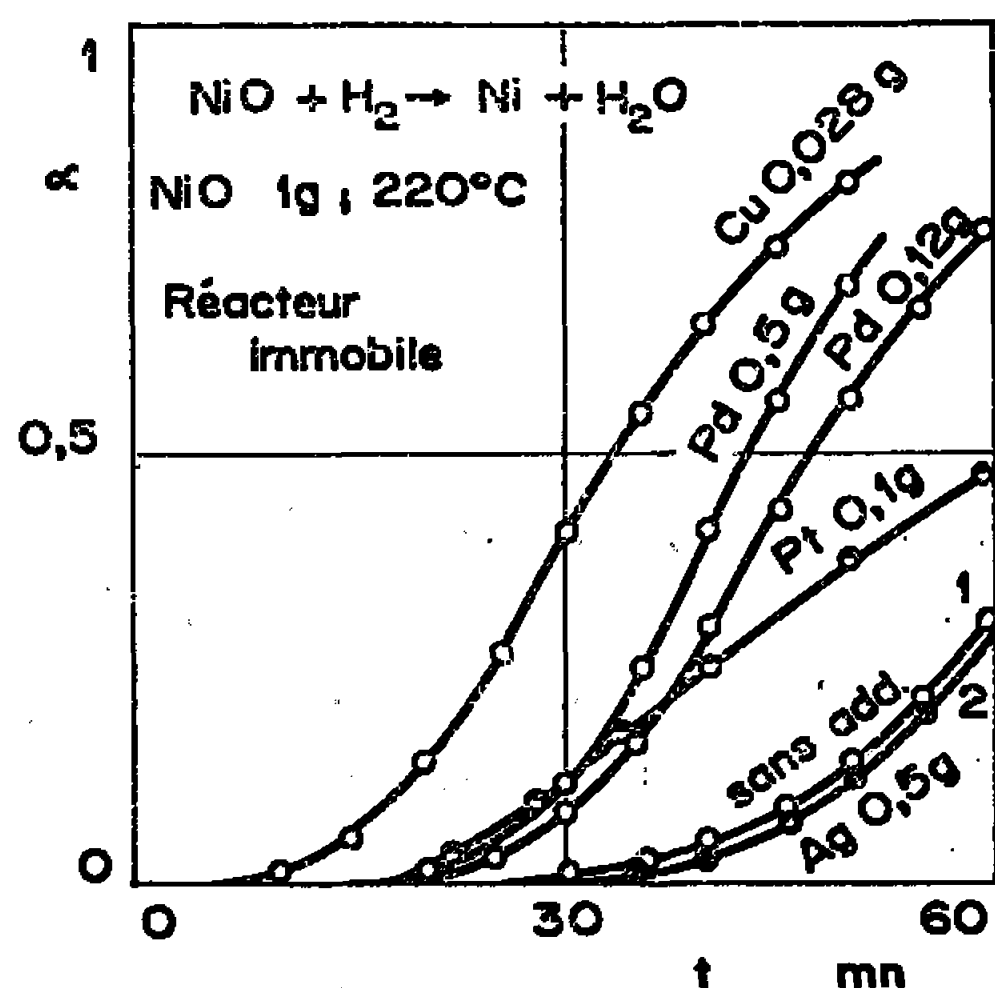


Fig. 2.

Le fait que l'échange des valences est favorisé au niveau de l'interface peut être interprété de diverses manières. On peut évoquer l'instabilité thermodynamique de la molécule de produit isolée par rapport à celle agglomérée à un germe : la réaction est favorisée là où cette agglomération est possible. On peut aussi admettre que, par suite de l'épitaxie qui existe fréquemment, comme dans le cas du nickel (<sup>1</sup>), entre l'oxyde et le métal, des tensions se manifestent, qui augmentent la réactivité des liaisons métal-oxyde de la substance sous-jacente. On peut également supposer que le métal agit comme un véritable catalyseur, ce qu'on admet implicitement lorsqu'on désigne les réactions à allure sigmoïde par l'adjectif



« autocatalytiques »; certains auteurs défendent explicitement cette conception. Une discussion sur ce sujet se poursuit depuis plusieurs années parmi les auteurs russes [(<sup>2</sup>) à (<sup>6</sup>)].

En fait, des expériences ne mettant en œuvre que l'oxyde et le métal correspondants ne permettent pas de départager ces hypothèses, car on ne peut dissocier la présence du métal, produit de la réaction, de l'existence d'un interface le séparant de l'oxyde.

TABLEAU I.

NiO, 1 g. 220°C. Réacteur immobile.

<i>t</i> (mn).	Sans addition.	+ 0,1 g Au.	+ 0,5 g Au.	+ 0,5 g Ag.
	— α.	— α.	— α.	— α.
0.....	0	0	0	0
25.....	0	0,005	0,005	0
30.....	0,004	0,015	0,014	0,003
35.....	0,010	0,037	0,034	0,010
40.....	0,034	0,068	0,065	0,034
45.....	0,072	0,110	0,104	0,071
50.....	0,129	0,172	0,165	0,119
55.....	0,208	0,240	0,230	0,197
60.....	0,303	0,312	0,300	0,281
65.....	0,372	0,394	0,380	0,352
70.....	0,456	0,486	0,469	0,432
80.....	0,590	0,651	0,638	0,570

Si l'on suppose une action catalytique vraie, une méthode pour lever l'incertitude consiste à s'adresser à des métaux étrangers, notamment ceux réputés comme bons catalyseurs, et à les mettre en œuvre à une température suffisamment basse pour qu'il soit impossible d'invoquer la formation de composés entre l'oxyde et le métal étranger.

Pour cette étude, nous avons choisi la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène, réaction dans l'amorçage de laquelle l'un de nous avait

TABLEAU II.

NiO, 1 g. Réacteur immobile.

<i>t</i> (mn).	277°C.		293°C.	
	Sans addition.	+ Cd.	Sans addition.	+ Cd.
	— α.	— α.	— α.	— α.
0.....	0	0	0	0
5.....	0,010	0,011	0	0,006
10.....	0,127	0,051	0,101	0,319
15.....	0,553	0,221	0,493	0,481
20.....	0,762	0,400	0,760	0,657
25.....	0,875	0,522	0,910	0,757
30.....	0,967	0,600	0,955	0,815



montré l'influence considérable du nickel (<sup>7</sup>). Les expériences ont été effectuées dans des appareils à lit fixe et à lit mobile déjà décrits [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)], suivant des modalités également mentionnées.

Les figures 1 et 2, où le degré de transformation  $\alpha$  de l'oxyde est porté en fonction du temps, montrent que l'adjonction en faible quantité de palladium et de platine, et également de cuivre, obtenu *in situ* par décomposition du formiate, ont un effet accélérateur considérable, qu'il y ait ou non agitation du mélange pulvérulent. La figure 2 et le tableau I montrent que l'argent et l'or n'ont au contraire qu'un effet nul ou négligeable. (Le palladium, le platine, l'argent et l'or provenaient de la réduction par le formol en milieu alcalin des acides chloropalladique, chloroplatinique, chloroaurique et du nitrate d'argent.) Le cadmium, déposé par condensation sur les grains d'oxyde de nickel, est inhibiteur (tableau II).

On remarquera que les métaux actifs sont ceux qui sont réputés être de bons catalyseurs pour l'activation de l'hydrogène. Ce fait est en faveur de l'hypothèse d'une action catalytique du métal. Bien que les expériences soient menées à basse température, on ne peut toutefois exclure la possibilité de réactions entre solides, localisées sur de très petits domaines au niveau des contacts entre grains étrangers; ces réactions créeraient des conditions semblables à celles qui peuvent se manifester au niveau d'un interface réactionnel.

Si l'on admet l'hypothèse d'une action catalytique, il faut souligner que celle-ci ne peut se marquer que sur la phase de *germination* car, une fois la réaction amorcée, les grains de métal étranger sont nécessairement séparés de l'oxyde par le nickel.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) R. E. CECIL, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 769-781.

(<sup>2</sup>) M. M. PAVLYUCHENKO et YA. S. RUBINCHIK, *Zh. priklad. Khim.*, 24, 1951, p. 666-670 (éd. russe) et p. 751-753 (éd. anglaise).

(<sup>3</sup>) V. V. BOLDYREV et A. S. ERMOLAEV, *Zh. fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 2562-2570.

(<sup>4</sup>) G. V. SAKOVICH et V. V. BOLDYREV, *Zh. fiz. Khim.*, 32, 1958, p. 298-305.

(<sup>5</sup>) YU. V. TSVEVKOV, *Kinetika i Kataliz*, 2, 1961, p. 827-829.

(<sup>6</sup>) V. V. BOLDYREV, *Kinetika i Kataliz*, 5, 1964, p. 571-575.

(<sup>7</sup>) B. DELMON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 590-597.

(<sup>8</sup>) B. DELMON, *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 20, 1965, p. 615-634, 804-848 et 938-964.

(Laboratoire de Cinétique chimique, Université de Louvain, Belgique  
et Institut Français du Pétrole,  
Laboratoire de Recherche, C. E. N. G.,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations préférentielles des diformylbenzènes et des diformylthiophènes.* Note (\*) de MM. **HENRI LUMBROSO**, **DANIEL-MARCEL BERTIN**, **MAX ROBBA** et **BERNARD ROQUES**, présentée par M. Paul Pascal.

Un examen des valeurs des moments électriques des trois diformylbenzènes et des quatre diformylthiophènes isomères a permis de préciser leurs conformations privilégiées. Les moments électriques du formyl-3 thiophène, du chloro-5 formyl-2 thiophène et du formyl-2 propionyl-3 thiophène ont également été mesurés.

Dans le tableau I nous avons groupé les valeurs des moments électriques de divers aldéhydes et cétones aromatiques et thiophéniques utiles à nos interprétations structurales. Les valeurs indiquées sans référence bibliographique ont été déterminées au cours de ce travail ( $\Delta\mu = \pm 0,01 \mu$ ).

TABLEAU I (").

Composé.	$\mu$ (benzène) (D).	$\mu$ (dioxanne) (D).	$\mu$ (CCl <sub>4</sub> ) (D).
Benzaldéhyde.....	2,99	3,04	3,00
Formyl-2 thiophène.....	3,48 (1)	3,60	3,45
Chloro-5 formyl-2 thiophène (b).....	3,24	—	—
Formyl-3 thiophène (c).....	2,82	2,94	—
Diformyl-1.2 benzène.....	4,54 (2)	—	—
Diformyl-2.3 thiophène (c).....	3,39	3,31	—
Diformyl-3.4 thiophène (c).....	4,37	4,41	—
Diformyl-1.3 benzène.....	2,89 (2)	—	—
Diformyl-2.4 thiophène (c).....	2,22	2,39	—
Diformyl-1.4 benzène.....	2,37 (2)	—	—
Diformyl-2.5 thiophène.....	4,19 (1)	4,41	—
Acétophénone.....	2,92 (1)	—	—
Formyl-2 propionyl-3 thiophène (c).....	4,84	—	—

(a) 1 debye (D) =  $10^{-18}$  C. G. S. é. s.

(b) Composé fourni par M. Fournari.

(c) Produits synthétisés par Robba, Moreau et Roques (2).

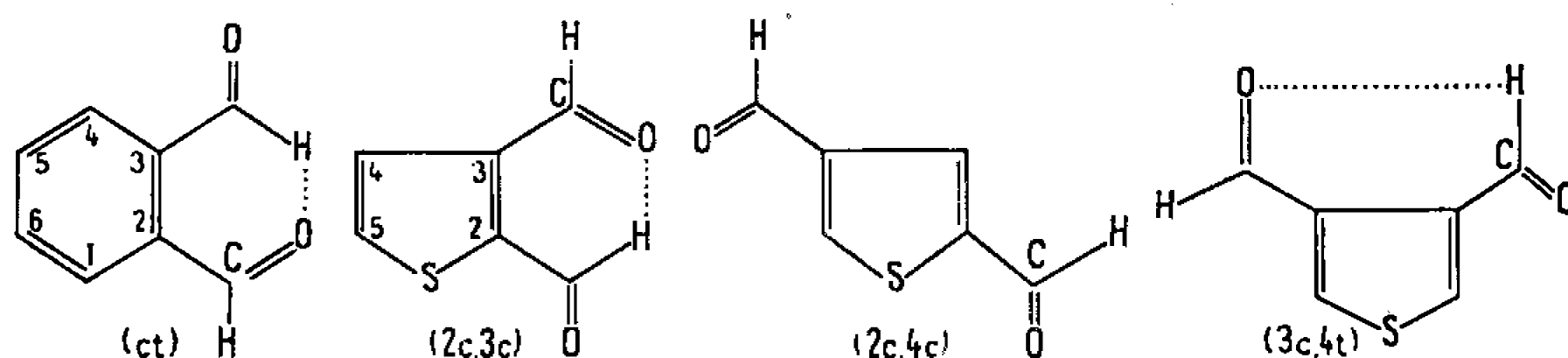
L'effet de conjugaison ayant l'ampleur maximale quand les formyles (ou pour les deux derniers composés le groupe  $\text{COCH}_3$ ) sont dans le plan nodal du radical aromatique, toutes ces molécules doivent posséder des conformations planes rigides (*figure*). L'énergie de résonance du benzaldéhyde excède de 5 kcal/mole celle du benzène non substitué (3).

1. Dans les diformylbenzènes (et dans les diformylthiophènes), chacun des deux formyles induit (par effet mésomère — M) des charges  $\pi$ , que nous supposerons égales, sur trois des carbones du cycle. Sous l'action de la charge  $\pi$  du carbone  $i$  substitué, le moment mésomère du « groupe  $\text{C}_6\text{H}_4$ -formyle ( $i$ ) » est diminué d'une certaine quantité  $\Delta\mu_i$ . Comme un substituant n'induit pas de charges  $\pi$  sur les carbones *méta* (carbones 3



et 5, s'il est placé en position 1), nous pouvons supposer  $\Delta\mu_3 = \Delta\mu_5 \sim 0$  dans le diformyl-1.3 benzène. Dans les diformyl-1.2 et diformyl-1.4 benzènes nous admettrons que  $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2$ ;  $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_4$  et que  $\Delta\mu_2 = \Delta\mu_3 = \Delta\mu_4$ . Ceci posé, il est bien évident que le moment du diformyl-1.2 benzène contient un terme d'interaction ( $\Delta\mu_1\sqrt{3}$ ), tandis que les moments du diformyl-1.3 benzène et du diformyl-1.4 benzène ne contiennent pas de terme ayant même origine. Ceci nous autorise à considérer comme « exacte » la valeur  $\theta_0 = 34^\circ$  de l'angle que fait avec l'axe  $C_{ar}-C$  le moment du benzaldéhyde, calculée à partir du moment du diformyl-1.4 benzène (supposé exister sous deux formes *cis* et *trans* en égale proportion) (5).

Nous pouvons estimer la valeur de  $\Delta\mu_1$  de la manière suivante. Dans les pyridine-carboxaldéhyde-4 et acétyl-4 pyridine, les moments mésomères des groupes « aryle-COR (1) » sont, respectivement, réduits de 0,39 et 0,35 D sous l'influence de la charge  $\pi$  du carbone 4, qu'on peut évaluer à  $-0,06$  e (6). Sous l'action d'une charge quatre fois plus petite (au moins),



Conformères *cis-trans* (*ct*), (*2c, 3c*), (*2c, 4c*) et (*3c, 4t*) du diformyl-1.2 benzène, du diformyl-2.3 thiophène, du diformyl-2.4 thiophène et du diformyl-3.4 thiophène. (Le symbole (*ic, jt*) désigne le conformère du diformyl-*i, j* thiophène dans lequel l'oxygène du formyle fixé au carbone *i* est situé *près* du soufre et où l'oxygène du formyle soudé au carbone *j* est placé *loin* du soufre.)

dans les diformyl-1.2 et 1.4 benzènes, ils ne seraient diminués que de 0,1 D. La correction à apporter au calcul, par additivité directe, du moment du diformyl-1.2 benzène est donc négligeable. L'examen de son moment (4,54 D) indique que ce composé est formé en solution par un mélange de conformères *ct* ( $\mu = 5,17$  D), probablement chélaté (*figure*), et *tt* ( $\mu = 2,33$  D). En écartant la forme *cc* trop encombrée, les abondances respectives des formes *ct* et *tt* seraient, respectivement, de 74 et 26 %. Le diformyl-1.3 benzène (isophtalaldéhyde) aussi existe préférentiellement sous la forme *ct* (1).

2. Le calcul des moments des conformères des aldéhydes du thiophène a été effectué à partir du moment ( $\mu_1 = 0,54$  D) du thiophène, des moments des groupes C(2)—CHO et C(3)—CHO [ou dans un cas C(3)—COCH<sub>3</sub>], désignés par  $\mu_2$  et  $\mu_3$ , et du moment d'interaction (S, formyle-*i*), résultant de la participation de schémas possédant un soufre  $\ddot{S}$  et un oxygène  $\ddot{O}$  (7). Les angles entre les diverses directions C(*i*)—C<sub>ald</sub> ont été déduits de la géométrie de la molécule de thiophène (8).



Le choix des termes  $\mu_2$  et  $\mu_3$  dépend de l'hypothèse admise concernant la structure électronique du thiophène (<sup>i</sup>). Si celui-ci a [comme nous avons des raisons de le penser (<sup>i</sup>)] une structure « benzénoïde » (<sup>ii</sup>), les meilleurs valeurs pour  $\mu_2$  et  $\mu_3$  sont  $\mu_2 = \mu_3 = \mu$  (benzaldéhyde); s'il a la structure « hybride de résonance » proposée par Ingold, il serait préférable de prendre :  $\mu_2 = \mu$  (benzaldéhyde);  $\mu_3(c) = \mu$  (acroléine *s-cis*) = 2,6 D;  $\mu_3(t) = \mu$  (acroléine *s-trans*) = 3,11 D (<sup>iii</sup>).

Dans le cadre de la première de ces hypothèses, le terme  $\Delta\mu$  serait négligeable (<sup>i</sup>). Pour préciser qu'elle est sa valeur si l'on adopte la seconde, considérons le moment (3,40 D) trouvé pour le formyl-2 thiophène : si on lui confère *a priori* la conformation 2*c*, on trouve  $\Delta\mu = 0,10$  D; si, au contraire, on lui attribue la conformation 2*t*, il faudrait admettre  $\Delta\mu = 0,70$  D. Le choix entre ces deux valeurs est aisé : seule la petite valeur permet de rendre compte du moment (3,24 D) du chloro-5 formyl-2 thiophène; en ajoutant en effet aux moments calculés des formes 2*c* et 2*t* celui de la liaison C(5)—Cl [1,40 D, déduit de la valeur 1,12 D du moment du dichloro-2.5 thiophène ou de celle, 1,60 D, du moment du chloro-2 thiophène (<sup>iv</sup>)], on trouve dans un cas 3,24 D, dans l'autre 2,08 D. A cause de leur petitesse nous avons ignoré les termes d'interaction (S, formyle-2) et (S, formyle-3). [Il y a des raisons de penser que le second de ces termes est inférieur au premier (<sup>i</sup>).]

(Dans la suite de cet exposé les valeurs des moments indiquées entre parenthèses ont été calculées en admettant pour le thiophène la structure de Ingold.)

Le moment (2,82 D) du formyl-3 thiophène est compris entre ceux, 2,92 (ou 2,8) D et 2,48 (ou 2,5 D), calculés pour les conformations planes 3*c* et 3*t*. D'après ces résultats, il ressort que la forme *cis* est prédominante. Le pourcentage en forme *trans* ne dépasserait pas 25 %.

Pour le diformyl-2.3 thiophène et le formyl-2 propionyl-3 thiophène, on peut penser que seuls sont présents les conformères (2*c*, 3*c*) et (2*c*, 3*t*) stabilisés par deux (ou une) attraction(s) entre l'oxygène et le soufre. Leurs moments calculés respectifs sont de 5,42 (ou 5,7) et 5,25 D; 2,62 (ou 1,2) et 1,81 D. Si l'on en croit ces calculs le pourcentage en forme (2*c*, 3*c*) serait (au plus) de 35 % pour le diformyl-2.3 thiophène, alors qu'il atteindrait 83 % pour le formyl-2 propionyl-3 thiophène. Cet écart pourrait être dû à ce que, pour ce dernier composé, la forme (2*c*, 3*t*) ne peut être plane en raison de l'interférence stérique entre l'hydrogène du formyle-2 et le méthylène du propionyle-3 qui y existerait.

Les hypothèses de base des calculs influent beaucoup sur les valeurs obtenues pour les moments des conformères du diformyl-2.4 thiophène :  $\mu(2c, 4c) = 2,14$  (ou 3,2) D;  $\mu(2c, 4t) = 1,61$  (ou 3,0) D;  $\mu(2t, 4t) = 4,20$  (ou 5,2) D;  $\mu(2t, 4c) = 1,61$  (ou 0,24) D. La meilleure solution est d'admettre que ce composé existe sous deux formes (2*c*, 4*c*) et (2*c*, 4*t*), stabilisées par



deux (ou une) attraction(s) « oxygène-soufre », avec prédominance de la première (*figure*).

Si l'on exclut la forme (3*t*, 4*t*) qui a un moment de 5,35 (ou 5,0) D, la valeur trouvée pour le moment du diformyl-3.4 thiophène montre que ce corps existe surtout sous la forme chélatée (3*c*, 4*t*) [identique à la forme (3*t*, 4*c*)] de moment 3,86 (ou 3,6 D). Le moment de la forme (3*c*, 4*c*) ne serait que de 0,70 (ou 1,7) D.

Le diformyl-2.5 thiophène est constitué par un mélange de 74 % de forme (2*c*, 5*c*) et de 26 % de forme (2*c*, 5*t*) [identique à la forme (2*t*, 5*c*)] (<sup>1</sup>).

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) H. LUMBROSO et P. P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1279. (Erratum, *Ibid.*, 262, 1966, à paraître).

(<sup>2</sup>) M. ROBBA, R. C. MOREAU et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3568.

(<sup>3</sup>) O. HASSEL et E. NAESHAGEN, *Z. physik. Chem.*, 6, B, 1930, p. 441.

(<sup>4</sup>) H. G. SILVER et J. L. WOOD, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 5; F. A. L. ANET et M. AHMAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 119.

(<sup>5</sup>) Voir H. LUMBROSO et M<sup>me</sup> J. BARASSIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3143.

(<sup>6</sup>) M<sup>me</sup> J. BARASSIN, *Ann. Chim.*, 8, (13), 1963, p. 367; A. R. KATRITZKY, E. W. RANDALL et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1769.

(<sup>7</sup>) H. LUMBROSO et C. CARPANELLI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3198.

(<sup>8</sup>) B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD et J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Mol. Spectroscopy*, 7, 1961, p. 58.

(<sup>9</sup>) H. C. LONGUET-HIGGINS, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 173.

(<sup>10</sup>) R. WAGNER, J. FINE, J. W. SIMMONS et J. H. GOLDSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 634.

(<sup>11</sup>) R. KESWANI et H. FREISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 218.

(Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination microcalorimétrique des enthalpies d'addition du brome sur les alcènes*. Note (\*) de M. YVES OZIAS, présentée par M. Georges Champetier.

Comme préliminaire à la mesure systématique des enthalpies d'addition du brome sur des hydrocarbures insaturés par microcalorimétrie, nous nous sommes proposés de déterminer les enthalpies résultant d'addition de brome sur l'hexène-1, l'heptène-1 et l'octène-1.

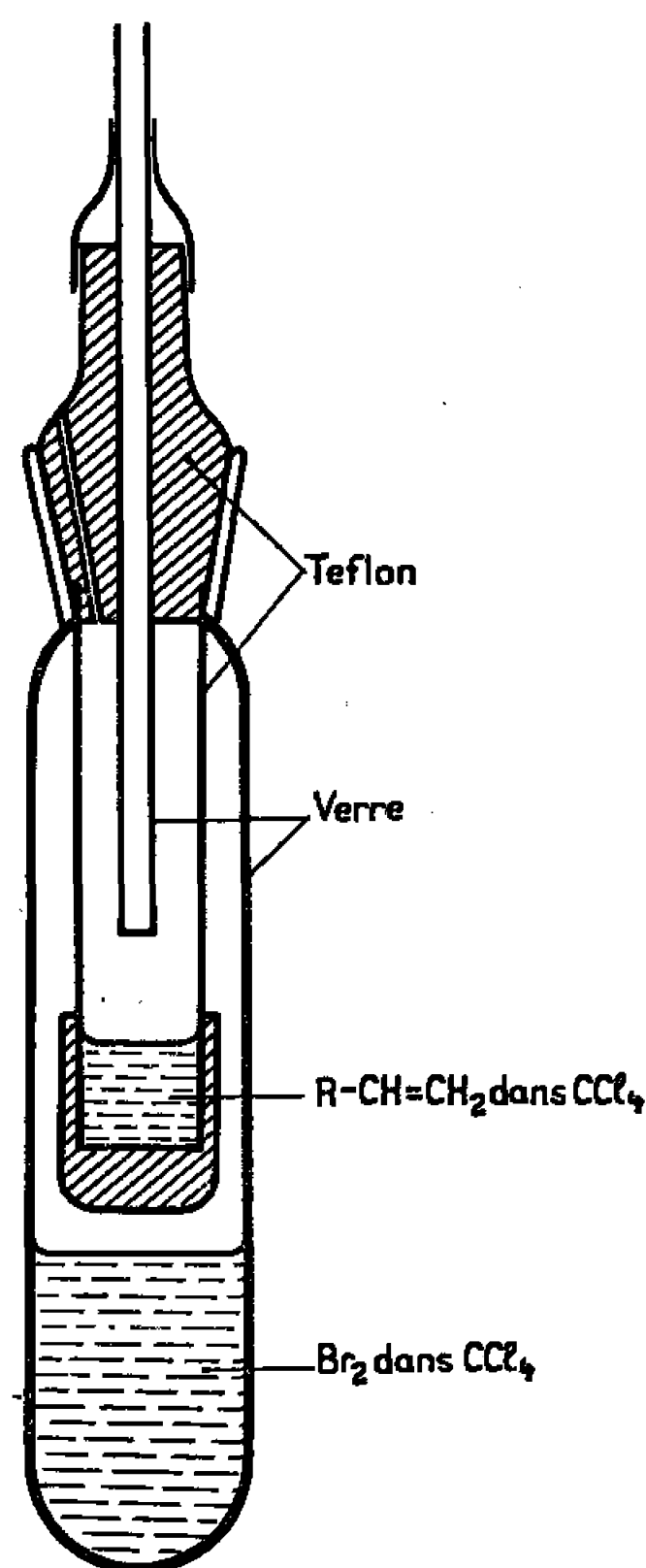


Schéma du dispositif utilisé.

L'appareil utilisé, le microcalorimètre différentiel à compensation du type E. Calvet [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], mesure directement en régime permanent, après correction en régime variable (<sup>4</sup>), le flux thermique produit dans l'élément calorimétrique. La mesure de l'aire engendrée par la courbe enregistrée permet la détermination directe de l'enthalpie de la réaction.

L'étude cinétique fera l'objet d'une Note ultérieure.

*Mode opératoire.* — Le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone (5 cm<sup>3</sup>) est placé dans la cellule en téflon du microcalorimètre. On adapte à la cellule un tube cylindrique en téflon dans lequel on place l'alcène en solution dans le tétrachlorure de carbone (1 cm<sup>3</sup>), le fond du tube est constitué par un bouchon en téflon qu'on pousse à l'aide de la



baguette en verre lors de la mise en route de l'expérience pour effectuer le mélange.

La stabilisation thermique est obtenue en laissant quelques heures le dispositif tel qu'il est représenté sur la figure.

Après enregistrement du zéro expérimental, on pousse le bouchon, le mélange s'effectue et le débit thermique est enregistré.

Des essais à blanc montrent que les effets parasites sont négligeables ainsi que les effets thermiques de dilution pour les concentrations étudiées.

*Résultats.* — Les quantités mises en jeu au cours des expériences sont de 120  $\mu$ moles pour le brome et de 80  $\mu$ moles pour les alcènes dans les conditions de l'expérience, soit 0,02 M/l pour le brome et 0,0133 M/l pour les alcènes.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous, les valeurs expérimentales des enthalpies (colonne 1) et les valeurs calculées à partir des énergies de liaison données par les auteurs suivants : Landholt, Börnstein <sup>(1)</sup> (colonne 2); Y. K. Syrkin <sup>(2)</sup> (colonne 3); L. Pauling <sup>(3)</sup>, (colonne 4); J. A. A. Ketelaar <sup>(4)</sup>, (colonne 5); H. A. Skinner <sup>(5)</sup>, (colonne 6).

Les valeurs données correspondent à la moyenne obtenue sur 10 expériences pour chacun des alcènes étudiés.

*Enthalpies d'addition mesurées (colonne 1) et calculées (colonnes 2, 3, 4, 5 et 6), en kilocalories par mole à 298, 1°K.*

Noms des alcènes.	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).
Hexène-1.....	$-27,0 \pm 0,5$	—	—	—	—	—
Heptène-1.....	$-27,0 \pm 0,5$	$-20,4$	$-30,20$	$-21,8$	$-26,4$	$-24,51$
Octène-1.....	$-28,0 \pm 0,5$	—	—	—	—	—

L'erreur commise est de l'ordre de 2 %, calculée sur une série de 10 expériences.

Le microcalorimètre utilisé avait une sensibilité réduite à  $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ W.cm}^{-1}$ . Ces résultats montrent que dans le cas des trois hydrocarbures étudiés, l'enthalpie de la réaction paraît indépendante de la longueur de la chaîne.

(\*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) E. CALVET, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1702.

(2) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris.

(3) E. CALVET et H. PRAT, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, Paris.

(4) E. CALVET, F. CAMIA et M<sup>lle</sup> NOËL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2135.

(5) LANDHOLT et BÖRNSTEIN, 6 Auflage. 1951. Springer Verlag Berlin. 2 Teil. Molekeln 1. p. 24.

(6) Y. K. SYRKIN, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 17, 1943, p. 347.

(7) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 3<sup>e</sup> édit., 1960.

(8) J. A. A. KETELAAR, *Liaisons et Propriétés chimiques*, Dunod, Paris, 1960.

(9) H. A. SKINNER et G. PILCHER, *Quart. Rev.*, 17, n° 3, 1963, p. 264-288.

(Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse,  
26, rue du 141<sup>e</sup> R. I. A., Marseille, 3<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Substitution du molybdène par le vanadium tétravalent dans l'acide phospho-12-molybdique*. Note (\*) de M. PIERRE SOUCHAY et M<sup>lle</sup> GENEVIÈVE BERTHO, présentée par M. Georges Chaudron.

Contrairement à ce qui a lieu pour  $V^{3+}$  (1), il semble qu'on ne puisse pas substituer plus de 1  $Mo^{6+}$  par  $V^{4+}$  dans la structure de l'acide phospho-12-molybdique. Une plus forte proportion de  $V^{4+}$  par rapport au Mo conduit à des isopolyanions  $V^{4+}-Mo^{6+}$ , plus stables que l'hétéropolyanion attendu.

La courbe de titrage spectrophotométrique, à 700 m $\mu$  (milieu  $HClO_4$ , 16,  $NaClO_4$ , 8) d'un mélange  $10^{-2}$  en P et  $11 \cdot 10^{-2}$  en Mo par l'ion  $VO^{++}$  montre un point d'équivalence très net pour un rapport  $V/P = 1$ . Dans les mêmes conditions, le titrage par une solution acide de  $Na_2MoO_4$ , d'un mélange  $10^{-2}$  en P et  $10^{-2}$  en ion  $VO^{++}$  donne un point d'équivalence pour un rapport  $Mo/P = 11$ . Ces faits prouvent l'existence d'un composé résultant de la substitution de 1 atome  $V^{4+}$  à 1 atome  $Mo^{6+}$  dans la structure de l'acide phospho-12-molybdique, et que nous écrivons de façon simplifiée  $[PVMo_{11}]$ .

La préparation de l'acide pur en solution a été effectuée par échangeurs d'ions suivant une méthode récemment mise au point (2). Son nombre de fonctions acides a été déterminé par titrage conductimétrique à l'aide de  $NaOH$  ou quinoléine (concentration  $2 \cdot 10^{-3}$  en P) cette dernière donnant un sel très peu soluble; dans le premier cas, on obtient une courbe en V, et dans le deuxième cas une courbe en L; la linéarité de la branche descendante laisse à penser que les cinq acidités ainsi mises en évidence sont fortes et voisines. La courbe de titrage potentiométrique donne de même un saut très net de pH pour 5 équiv de base (fig. 1).

Au-delà de 5 équiv, zone où l'on a dû éviter l'action de l'air, et où le pH varie d'environ 5 à 6,5, il y a dégradation de l'hétéropolyanion en ses constituants, ce qui se traduit par un nouveau saut de pH très net à 24,5 équiv., en conformité avec la stœchiométrie de transformation du penta-acide en  $PO_4H^{--}$ ,  $MoO_4^{--}$ , hypovanadate  $V_4O_9^{--}$ .

En fait, les courbes de titrages spectrophotométriques (effectuées à 300 et 575 m $\mu$ ) montrent un stade intermédiaire dans cette dégradation, qui est la formation d'un isopolyanion mixte, désigné par  $[V_2Mo_4]$ .

Elles présentent une première cassure, pour 5 équiv où l'absorption est la même qu'au départ, et une deuxième assez nette pour 20 équiv (fig. 1); à cet endroit, l'absorption rapportée à V, est la même que celle de l'espèce  $[V_2Mo_4]$  étudiée par ailleurs (3). D'ailleurs tous les spectres des solutions alcalinisées au-dessous de 20 équiv passent par le point isobestique à 450 m $\mu$  appartenant à l'hétéropolyanion et à l'isopolyanion (fig. 2).



On a également étudié la dégradation en milieu acide, à force ionique constante 4,2 M, en mesurant la diminution de l'absorption à 640 m $\mu$  :

Concentration ClO <sub>4</sub> H ajouté.....	0	0,25	0,50	0,75	1	1,5
% Hétéropolyacide restant. { $P = 10^{-2}$ .....	100	48,5	17,9	6,85	3,2	0,99
{ $P = 10^{-3}$ .....	97,5	16,1	4,05	2,46	1,3	0,7

On a prouvé que les produits de transformation étaient, outre le cation VO<sup>2+</sup>, les mêmes que dans le système P-Mo en l'absence de V,

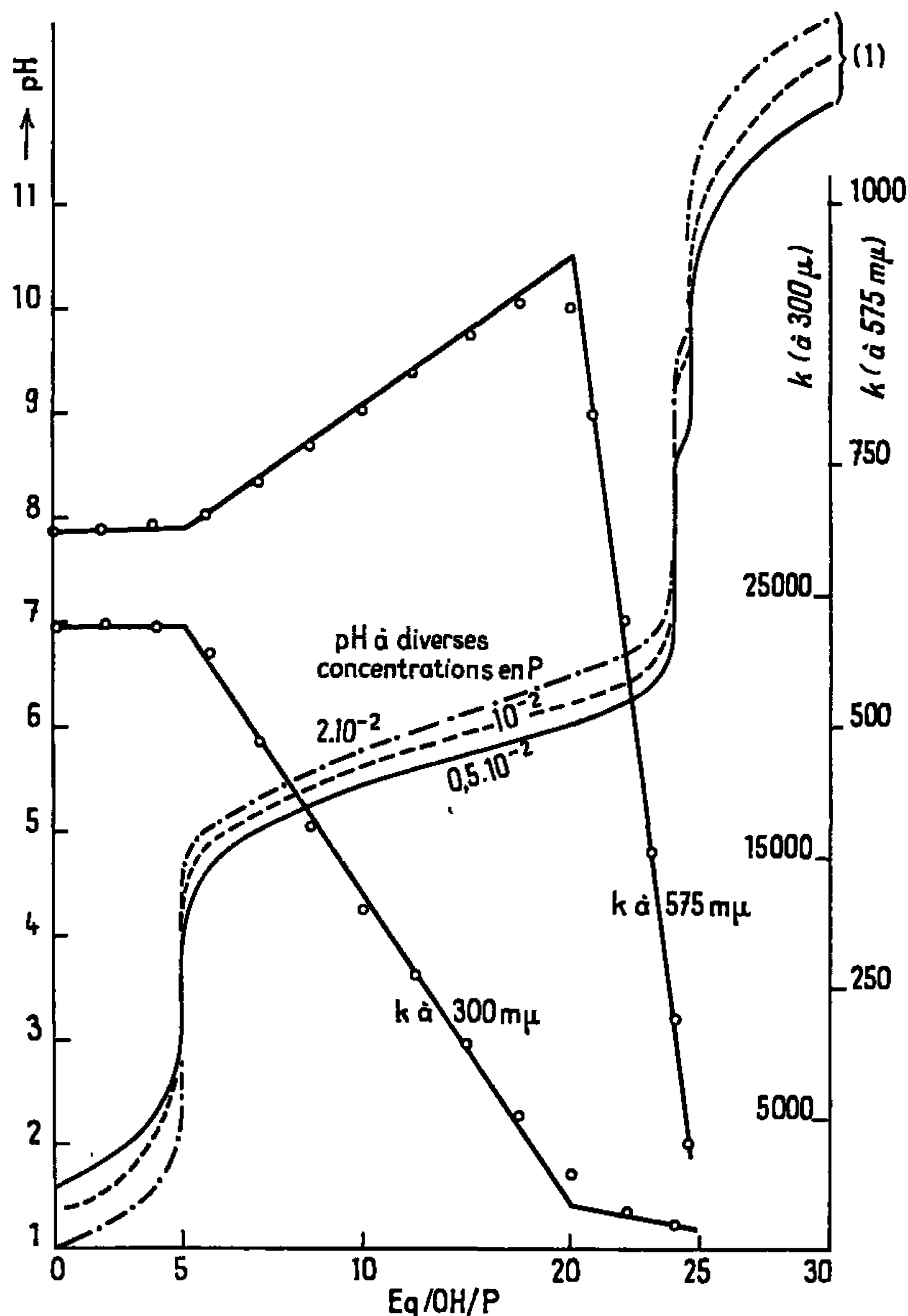


Fig. 1.

car en retranchant à 335 m $\mu$  (où ces composés absorbent), de l'absorption totale celle due au composé non détruit, on obtient précisément l'absorption des composés P-Mo, mesurée aux mêmes acidités, et en l'absence de V.

Alors que dans le cas de V<sup>3+</sup> on peut substituer jusqu'à 3 atomes Mo dans la structure phospho-12-molybdique (1), il nous restait à savoir si, dans le cas de V<sup>4+</sup> la substitution pouvait être poussée au-delà de 1 V<sup>4+</sup>;



il semble bien qu'on ne puisse ici aller au-delà de cette valeur comme le prouvent les faits suivants :

— Les solutions faiblement acides renfermant des proportions diverses P-Mo-V<sup>4+</sup> (rapports Mo/V allant de 11 à 2,5) passées sur échangeurs suivant la méthode indiquée au début de cette Note, ne permettent d'obtenir que le composé précédemment décrit, soit à pH 1,5, soit à pH 4.

— L'extraction à la méthyléthyleétone, dans les milieux analogues aux précédents donne, après analyse, rigoureusement le rapport P/V/Mo = 1/1/11.

— Puisque les composés plus substitués ne se forment pas en milieu faiblement acide on pourrait supposer qu'ils sont stabilisés à pH plus

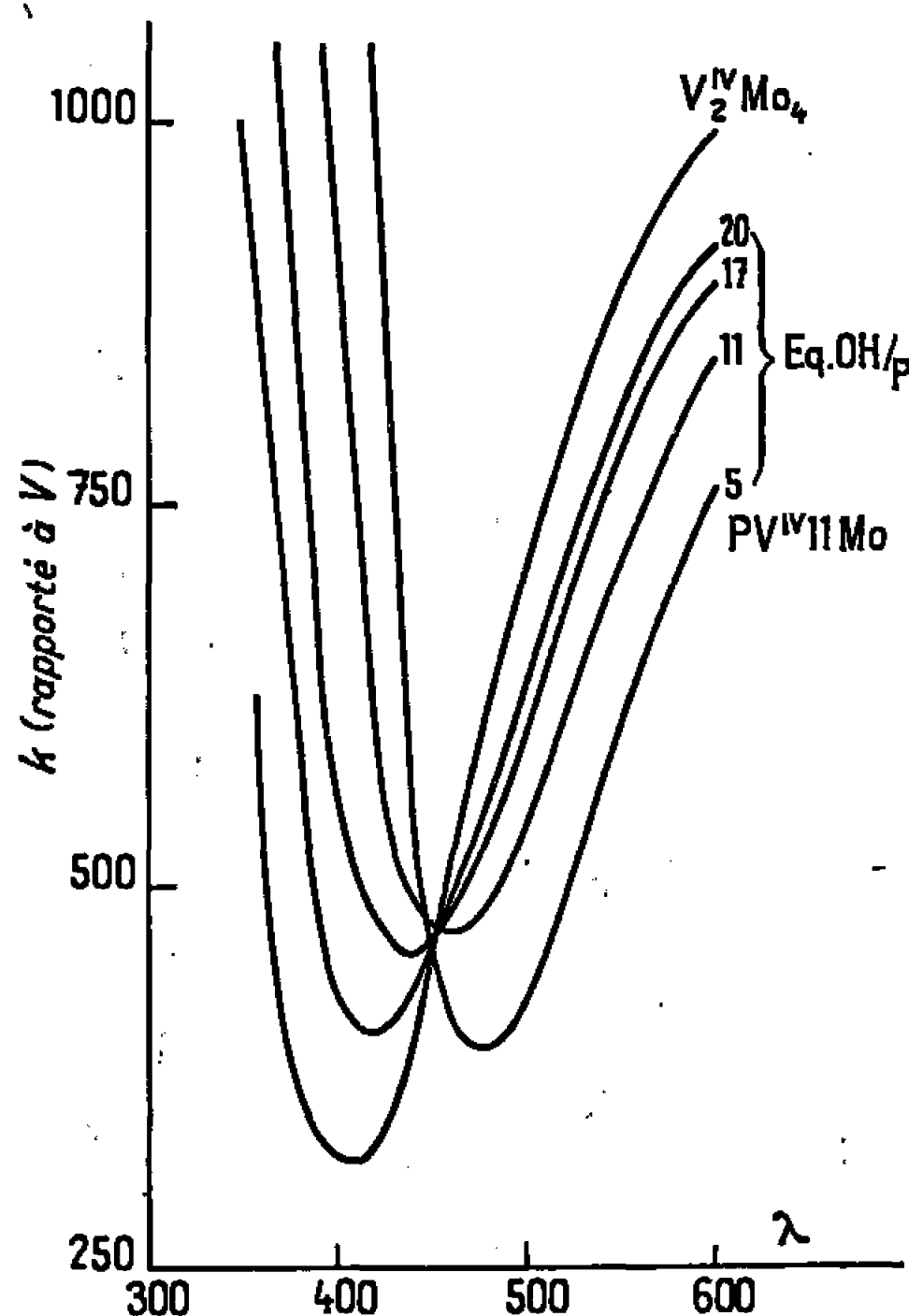


Fig. 2.

élevé (4 et 5). Les titrages spectrophotométriques, par Mo<sup>6+</sup> de solutions renfermant un rapport V/P de 2 (et non 1), par un procédé voisin de celui déjà employé ( $\lambda = 700 \text{ m}\mu$ ) montrent la formation successive de  $[\text{V}_2\text{Mo}_4]$ , puis, pour une teneur suffisante en Mo, de l'anion  $[\text{PVMo}_{11}]$ .

Tous les spectres des mélanges tels que  $2 < \text{Mo/V} < 11$  sont intermédiaires entre ceux des composés purs ( $\text{V}_2\text{Mo}_4$ ) et ( $\text{PVMo}_{11}$ ) et passent en particulier par le point isobestique que nous avons déjà signalé.

Ces dernières considérations montrent, de toute évidence, que les isopolyanions V<sup>4+</sup>-Mo<sup>6+</sup> sont doués d'une stabilité nettement supérieure à celle de tout hétéropolyanion P-V<sup>4+</sup>-Mo<sup>6+</sup> à rapport V/P > 1 qui pourrait prendre naissance.



En milieu plus acide, la stabilité du composé  $[\text{PVMo}_{11}]$  devient notable (quoique plus faible que celle des dérivés  $\text{P-Mo-V}^{3+}$ ); en conséquence, les composés  $\text{P-Mo-V}^{3+}$  à rapport  $\text{V/P} > 1$  n'apparaissent à aucun moment.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) COURTIN, CHAUVÉAU et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1247.

(<sup>2</sup>) CHARRETON et BERTHO, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2903.

(<sup>3</sup>) OSTROWETSKY, Travaux en cours au laboratoire.

(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion des électrolytes.*

Note (\*) de M. CLÉMENT COURTY, présentée par M. Georges Champetier.

En tenant compte des pressions osmotiques, des viscosités, des rayons des ions, de leur charge et de leur mobilité on peut calculer la cinétique de la diffusion des ions.

Soit un cylindre vertical de section  $S$  ayant, à la base, une solution saturée d'électrolyte  $A_nC_{n'}$  surmontée de solvant pur. Il va y avoir diffusion de bas en haut. Si l'électrolyte est complètement dissocié en anions et cations de valences respectives  $\nu$  et  $\nu'$ , et si à un niveau  $x$  la concentration en électrolyte est  $C$ , elle s'écrira  $nC$  et  $n'C$  pour les anions et les cations. A un niveau supérieur  $x + dx$ , on aura  $[C - (\partial C/\partial x) dx]$  et pour les ions la même valeur multipliée par  $n$  ou  $n'$ . Entre les deux niveaux, la différence des concentrations entraînera une différence de pressions osmotiques  $d\varpi$  pour les anions,  $d\varpi'$  pour les cations qui peut être considérée comme la cause du déplacement des ions, car, en effet, une force  $S d\varpi$  pour les anions  $S d\varpi'$  pour les cations les poussera vers le haut. Cette force par anion sera  $S d\varpi/SnC dx$  et par cation  $S d\varpi'/Sn'C dx$  en considérant les nombres d'anions et cations dans la couche. Ces deux forces sont égales. En effet,

$$d\varpi = n k T \frac{\partial C}{\partial x} dx \quad \text{et} \quad d\varpi' = n' k T \frac{\partial C}{\partial x} dx,$$

$k$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue, ce qui donne pour ces forces la même valeur  $f = (kT/C) (\partial C/\partial x)$ . Si alors,  $\eta$  est la viscosité du milieu  $\nu$  et  $\nu'$  les vitesses constantes prises par l'anion et le cation  $a$  et  $a'$  leur rayon, on a

$$(1) \quad f = \frac{kT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} = 6\pi\eta a\nu = 6\pi\eta a'\nu',$$

soit deux vitesses différentes qui détruiraient, si elles étaient seules, la neutralité du milieu.

Les anions étant généralement plus gros que les cations, l'inégalité  $a > a'$  entraîne  $\nu < \nu'$ , les cations, plus rapides, vont entraîner les anions, car, en effet, il y a les forces d'attraction mutuelles des ions. Si, entre un anion et le cation le plus voisin, dans la direction verticale, règne un champ électrique de valeur  $E$ , les forces d'attraction sont pour l'anion  $\nu eE$  pour le cation  $\nu' eE$ ,  $e$  étant la valeur absolue de la charge de l'électron.

On peut écrire que pour un même ion les forces motrices sont entre elles comme les vitesses soit pour les deux sortes d'ions :

$$\frac{f}{\nu} = \frac{f + \nu eE}{\nu + u}, \quad \frac{f}{\nu'} = \frac{f - \nu' eE}{\nu' - u'}.$$



L'anion va plus vite de la quantité  $u$ , le cation moins vite de la quantité  $u'$ . Ces équations entraînent  $u = (\nu e/f) E\nu$ ,  $u' = (\nu' e/f) E\nu'$ , mais si  $M$  et  $M'$  sont les mobilités respectives des ions de l'équation (1), on tire

$$6\pi\eta u = \frac{\nu e}{M} \quad \text{et} \quad 6\pi\eta u' = \frac{\nu' e}{M'}$$

et les vitesses résultantes des ions  $\nu + u$  et  $\nu' - u'$  ont les valeurs :

$$\begin{aligned} \nu + u &= \frac{kT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{1}{6\pi\eta u} + ME = \frac{kT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{M}{\nu e} + ME, \\ \nu' - u' &= \frac{kT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{1}{6\pi\eta u'} - M'E = \frac{kT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{M'}{\nu' e} - M'E \end{aligned}$$

et ces deux vitesses résultantes sont égales pour respecter la neutralité, donc

$$\frac{kT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \left( \frac{M}{\nu e} - \frac{M'}{\nu' e} \right) = -E(M + M'),$$

ce qui nous donne la valeur  $E$  du champ. La neutralité de l'électrolyte non dissocié exige  $n\nu = n'\nu'$  de sorte que les vitesses deviennent

$$\begin{aligned} \nu + u &= \frac{kT}{eC} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{MM'}{M + M'} \left( \frac{n + n'}{n\nu} \right), \\ \nu' - u' &= \frac{kT}{eC} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{MM'}{M + M'} \left( \frac{n + n'}{n\nu} \right). \end{aligned}$$

Finalement, le nombre d'anions qui quittent le niveau  $x$  pendant le temps  $dt$  est celui contenu dans un cylindre de section  $S$  de hauteur  $(\nu + u) dt$ .

Soit

$$dn = \frac{nSkT}{e} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{MM'}{M + M'} \left( \frac{n + n'}{n\nu} \right) dt$$

et, pour les cations :

$$dn' = \frac{n'SkT}{e} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{MM'}{M + M'} \left( \frac{n + n'}{n\nu} \right) dt.$$

Si, au lieu de raisonner sur les ions on raisonne sur les ions-grammes en multipliant haut et bas par le nombre d'Avogadro,  $k$  devient  $R$  la constante des gaz, et  $e$  le Faraday  $F$ , soit :

$$\begin{aligned} dN &= \frac{nSRT}{F} \left( \frac{MM'}{M + M'} \right) \left( \frac{n + n'}{n\nu} \right) \frac{\partial C}{\partial x} dt, \\ dN' &= \frac{n'SRT}{F} \left( \frac{MM'}{M + M'} \right) \left( \frac{n + n'}{n\nu} \right) \frac{\partial C}{\partial x} dt. \end{aligned}$$

Il est aisé de noter que la neutralité est respectée.

Nernst <sup>(1)</sup> avait fait un calcul de ce genre dans le cas le plus simple  $n = n' = \nu = \nu' = 1$  et avait naturellement, trouvé avec nos notations :

$$dN = \frac{SRT}{F} \frac{MM'}{M + M'} \frac{\partial C}{\partial x} dt.$$

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) NERNST, *Z. physik. Chem.*, 2 1888, p. 612.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Réalisation d'un dispositif permettant l'agitation des solutions dans un microcalorimètre E. Calvet.* Note (\*) de M. PIERRE LEYDET, présentée par M. Georges Champetier.

Description d'un montage d'agitation des solutions au microcalorimètre E. Calvet. Cette agitation est adaptée particulièrement au dispositif d'injection linéaire de solution aqueuse.

1. BUT ET PRINCIPE. — Les solutions sursaturées en évolution donnent au cours de leur vieillissement des dégagements de chaleur mesurables au microcalorimètre E. Calvet. Toutefois, dans certains cas, et surtout en présence d'une cinétique de précipitation, ces dégagements de chaleur sont influencés par le manque d'homogénéité dans la solution. En effet, la disparition de certains éléments au cours de la précipitation entraîne

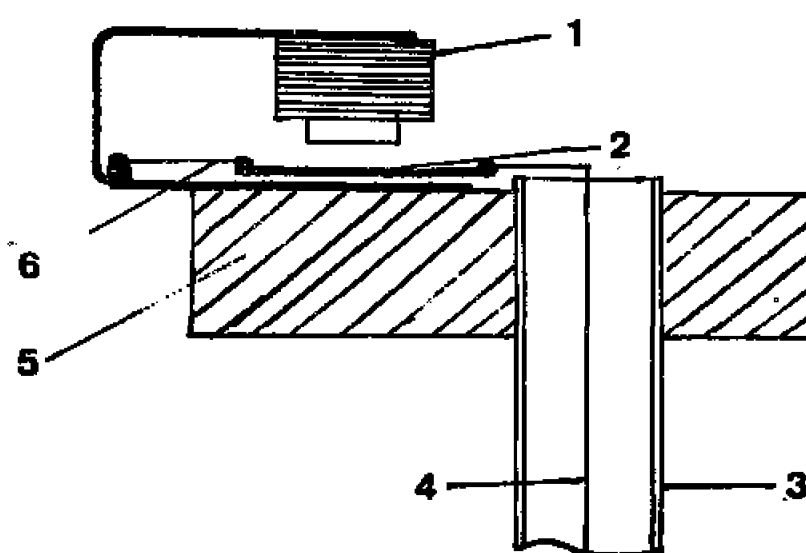


Fig. 1.

1, électroaimant; 2, plaque de fer doux; 3, canne de verre microcalorimétrique; 4, fil d'acier inox; 5, socle; 6, ressort.

des inégalités dans la concentration. De plus, le précipité ayant en général tendance à décanter, cela crée des variations de concentrations des germes, d'où des inégalités dans la cinétique de précipitation.

Dans ce but, nous avons réalisé un système qui permet l'agitation à l'intérieur des cellules microcalorimétriques.

2. PRINCIPE DE L'AGITATION : CONDITION ET CHOIX DU SYSTÈME. — On sait que les thermogrammes fournis par le microcalorimètre E. Calvet donnent des flux de chaleur  $\Phi$  issus d'une cellule laboratoire en fonction du temps  $t$ . Or une agitation régulière dégage par elle-même un flux de chaleur  $\Phi'$  constant qui, s'il était seul, produirait un décalage constant  $\varepsilon$  du zéro expérimental. La courbe donnant le phénomène thermique à étudier, soit  $(\Phi - \Phi')$ , se déduit du thermogramme enregistré par une simple translation. Ce phénomène n'est donc pas gênant. Cependant l'évolution de la solution peut entraîner des variations de la viscosité



- (<sup>5</sup>) D. L. JOHNSON et I. B. CUTLER, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, n° 11, 1963, p. 541.
- (<sup>6</sup>) D. L. JOHNSON et T. M. CLARKE, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 1173.
- (<sup>7</sup>) A. B. AUSKERN et J. BELLE, *J. Nucl. Mater.*, 3, 1961, p. 311.
- (<sup>8</sup>) R. LINDNER et F. SCHMITZ, *Z. Naturf.*, 16 a, 1961, p. 137.
- (<sup>9</sup>) C. B. ALCOCK, A. J. HAWKINS, A. W. D. HILLS et P. MC NAMARA, *Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids*, I. A. E. A., Vienne, 22-27 juillet 1965.

(Département de Métallurgie,  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay,  
B. P. n° 2, 91 - Gif-sur-Yvette.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Actions comparées de l'adénine et de l'imidazole sur la scission hydraulique du phtalimide.* Note (\*) de M<sup>me</sup> SIMONE CHAMPY-HATEM, présentée par M. Jean Lecomte.

La scission hydrolytique du phtalimide accuse, en présence d'adénine, toutes les particularités relevées en présence d'imidazole. L'hydrolyse rendue plus lente et plus profonde par l'action de l'adénine reflète encore l'échange électronique azote basique-carbonyle associé à l'effet tampon de l'imidazole.

L'hydrolyse du noyau phtalimide en milieu alcalin a fait l'objet d'études récentes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Une cinétique intéressante était observée avec un abaissement progressif du pH au cours de la scission. Des particularités remarquables apparaissaient, lorsque l'hydrolyse se produisait en présence d'imidazole :

1. Le pH se maintenait plus élevé du fait de la structure de l'imidazole, où la fonction acide et la fonction basique sont couplées.

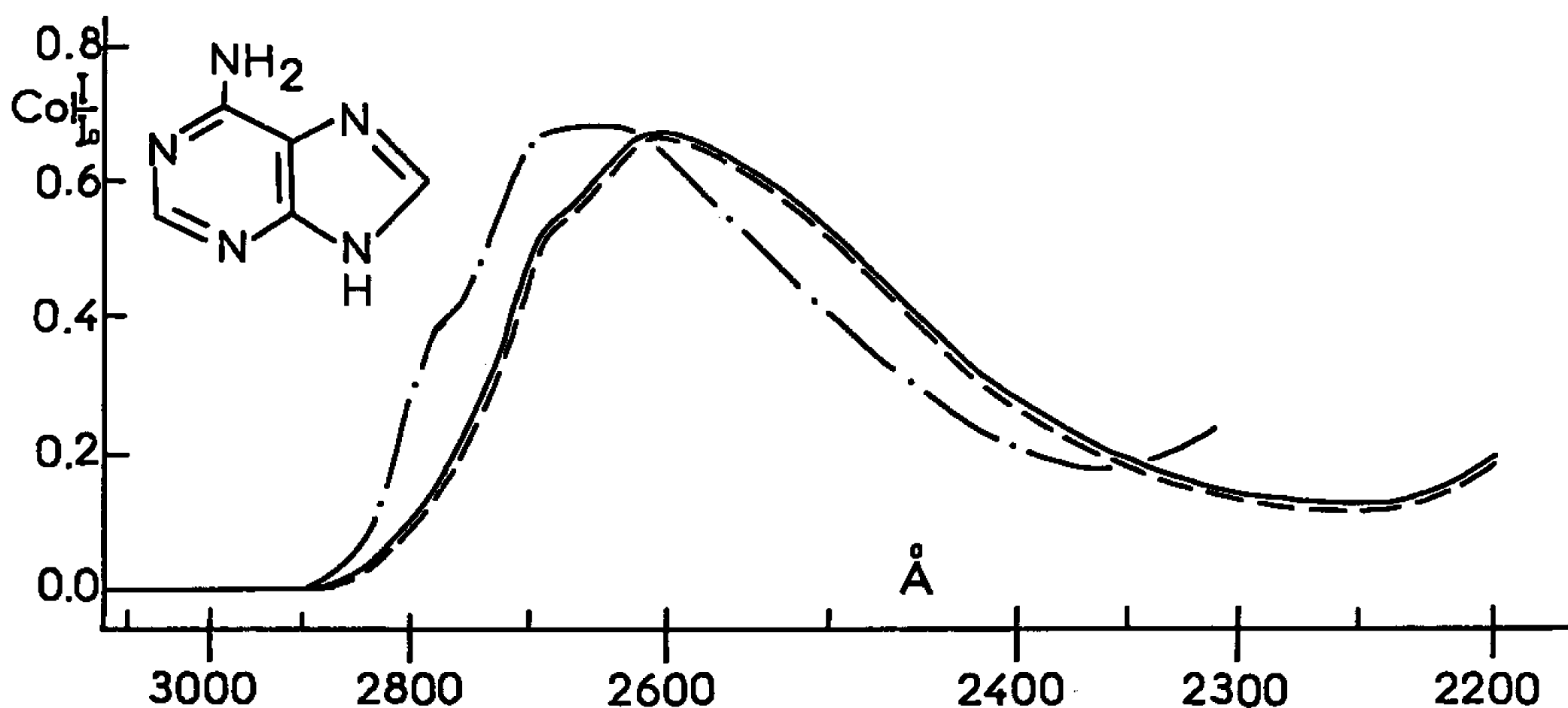


Fig. 1. — Spectres de l'adénine lus entre 3 100 et 2 200 Å.

- — — Lecture dans l'eau sous l'épaisseur  $e = 0,1$  cm. Adénine à raison de 6,75 mg pour 100 ml, soit adénine à 0,067 ‰ (pH 6,5).
- . — . — Lecture dans la soude M/1000 sous l'épaisseur  $e = 0,1$  cm d'épaisseur. Adénine à raison de 6,75 mg pour 100 ml, soit adénine M/2000 et soude M/1000 (pH > 10). Le léger déplacement de la bande est provoqué par une importante variation de pH.
- — — Lecture dans la soude M/10 000. Saturation de l'adénine dans la soude M/1000 et dilution 10 fois avec l'eau afin que la mesure fût rendue possible dans les mêmes conditions opératoires. L'addition de 9 parties d'eau abaisse le pH de la solution alcaline ( $7,5 < \text{pH} < 8$ ). Le même spectre est obtenu lorsque la solution de soude M/1000 saturée d'adénine ( $8,5 < \text{pH} < 9$ ) est lue sous 0,01 cm d'épaisseur. L'étude de l'hydrolyse sera faite à partir de cette solution sodique M/1000 saturée d'adénine, solution qui contient 5 équiv d'adénine, solution à 0,67 ‰.



2. Malgré l'alcalinité maintenue plus grande, la scission hydraulique était considérablement ralentie, et ceci était attribuable à la formation d'un complexe instable imidazole-phthalimide.

3. Si la durée du contact imidazole-phthalimide dépassait la vie du complexe, l'imidazole se révélait plus hydrolysant que la soude en raison de son effet tampon.

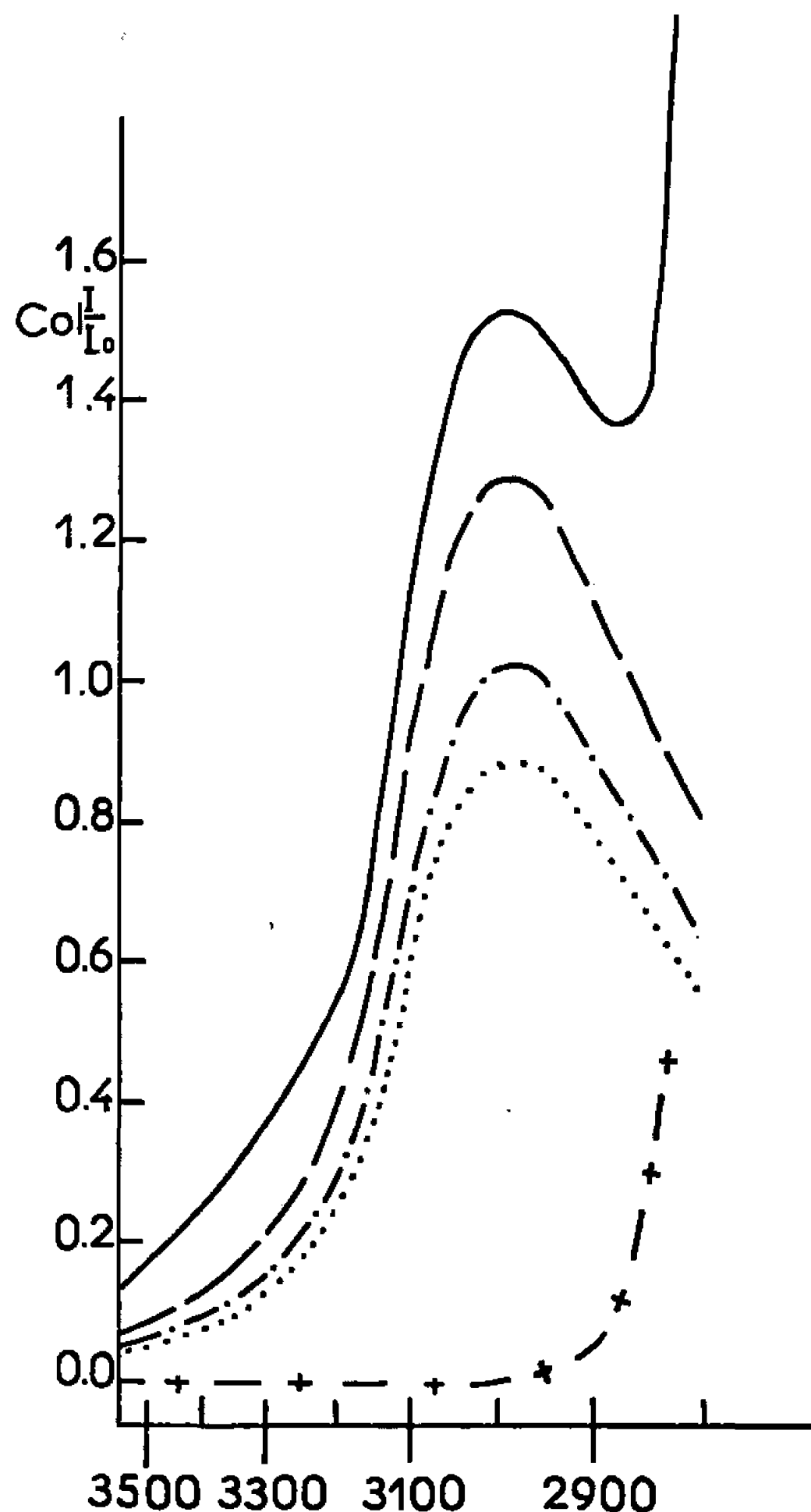


Fig. 2. — Lenteur réactionnelle en présence d'adénine.

Cinétique comparée du phthalimide introduit en poudre dans différentes solutions alcalines avec et sans adénine (mesure et témoins). Étude centrée sur l'abaissement progressif du maximum d'absorption phthalique au cours de l'hydrolyse. Tous les spectres ont été pris après 1 mn 30 s de contact et sous l'épaisseur  $e = 0,2$  cm.

- ..... Solution sodique ( $9,5 < \text{pH} < 10$ ) + phthalimide en poudre (témoin).
- · — · — » » ( $10 < \text{pH} < 10,5$ ) + phthalimide en poudre (témoin).
- — — » » ( $10,5 < \text{pH} < 11$ ) + phthalimide en poudre (témoin).
- Soude M/1000 saturée d'adénine et diluée une fois avec la soude M/125 ( $10 < \text{pH} < 10,5$ ) + phthalimide en poudre (mesure).
- + — + Soude M/1000 saturée d'adénine et diluée une fois avec la soude M/125 ( $10 < \text{pH} < 10,5$ ).

On relève l'écart entre la mesure et les témoins. Si ces grandeurs étaient ramenées aux valeurs du coefficient d'extinction l'écart serait tel qu'il ne pourrait être représenté.



L'étude s'est étendue aux analogues structuraux du phtalimide, parmi lesquels figure la thalidomide et les particularités de l'imidazole se sont vérifiées sur tous ces composés, non sans une nuance intéressante pour la thalidomide (\*).

Il paraît opportun de se tourner maintenant vers des composés imidazoliques. La présente Note concerne l'adénine observée en présence de phtalimide.

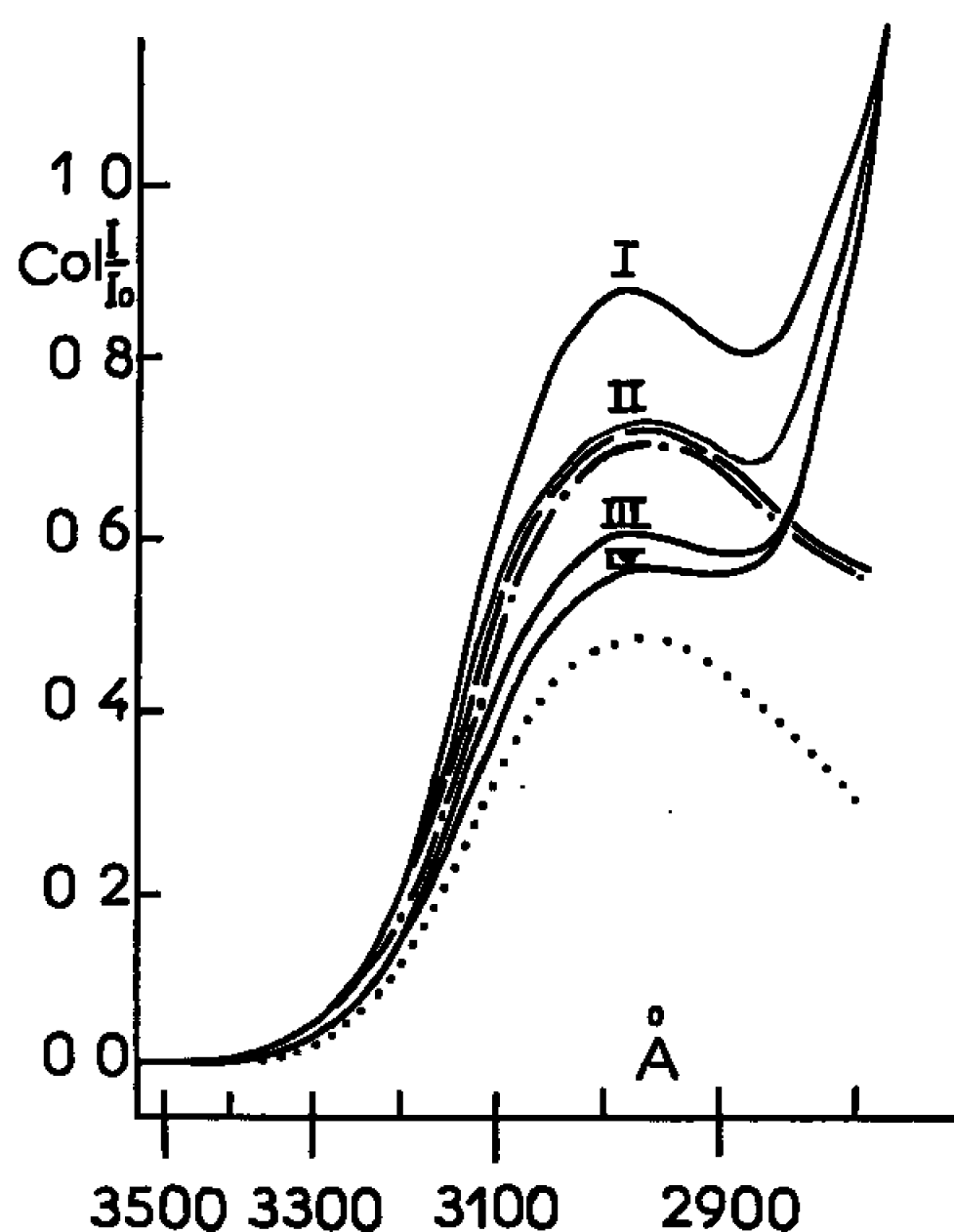


Fig. 3. — Intensité réactionnelle accrue en présence d'adénine.

Cinétique comparée du phtalimide introduit en poudre dans différentes solutions alcalines avec et sans adénine (mesure et témoins). Étude centrée sur l'abaissement progressif du maximum d'absorption phtalique au cours de l'hydrolyse. Épaisseur  $e = 0,2$  cm. Les trois solutions témoin ont été obtenues par addition de quantités différentes de soude M/100 à une même solution de chlorure de sodium à 1 %. La solution mesure est constituée par la soude M/1000 saturée d'adénine.

- ..... Solution alcaline (pH  $\approx$  8) + phtalimide en poudre (témoin).
- · — · — » » (pH  $\approx$  9) + phtalimide en poudre (témoin).
- — — » » (pH  $\approx$  9,5) + phtalimide en poudre (témoin).
- Soude + adénine ( $8,5 < \text{pH} < 9$ ) + phtalimide en poudre (mesure).

Les spectres des trois solutions témoin et le spectre I de la mesure ont été pris après 1 mn 30 s de contact. A ce temps, le processus évolutif des témoins est achevé. Leur stabilité a donc été réalisée en moins de 1 mn 30 s. Leur pH est tombé au-dessous de 7. Le processus évolutif de la mesure se poursuit, son pH est  $\geq 8,5$  et cependant sa réaction accuse un retard sur celle des témoins.

Le spectre II, identique à celui de deux témoins, est obtenu après 24 h. Le pH se maintient encore  $>$  à 8. La réaction se poursuit.

Le spectre III est obtenu après 48 h. La réaction dépasse en intensité celle des témoins et se poursuit toujours.

Le spectre IV est obtenu après 5 jours. La réaction est enfin terminée. Le pH est tombé à 7. Cette figure illustre non seulement le retard de la mesure sur les témoins dans le premier temps, mais aussi sa plus grande intensité réactionnelle lorsque la durée du contact dépasse la vie du complexe.



L'adénine se dissout faiblement en phase aqueuse (0,048 %) et le milieu est légèrement acide. Le spectre d'une solution aqueuse lu entre 3 200 et 2 200 Å présente une bande qui se déplace quand le pH varie sensiblement (*fig. 1*). Les solutions aqueuses d'adénine et de phtalimide ne présentent pas d'écart à la loi d'additivité et la solubilité aqueuse du phtalimide n'est nullement modifiée par la présence d'adénine dans l'eau. Aucune particularité n'apparaît donc en milieu acide; c'est en milieu alcalin et au niveau de l'hydrolyse du phtalimide que l'adénine se manifestera et son comportement revêtira tous les aspects de celui de l'imidazole.

Pour étudier l'hydrolyse alcaline du phtalimide en présence d'adénine l'observation est faite comparativement dans diverses solutions sodiques avec et sans adénine (mesure et témoins).

L'étude est conduite dans la région de 3 000 Å, région où le phtalimide présente une bande qui s'atténue progressivement au cours de l'hydrolyse pour disparaître lorsque la scission est accomplie, région où l'adénine est transparente. Les précautions suivantes ont été prises :

1° Comparaison de la solution mesure à trois solutions témoin, le pH des témoins encadrant celui de la mesure;

2° Pesée du phtalimide en poudre en quantités identiques dans tous les cas (6 cg), bien que le phtalimide fût en excès et qu'une filtration s'imposât. Utilisation de récipients identiques pour écarter tout problème de parois. Introduction de la même quantité de solution alcaline (5 ml). Même temps d'agitation (30 s).

Toutes les particularités observées en présence d'imidazole sont retrouvées (*fig. 2 et 3*). L'hydrolyse du phtalimide est considérablement ralentie en présence d'adénine et, si la durée du contact dépasse la vie du complexe, le milieu renfermant l'adénine est plus hydrolysant que l'autre.

L'interaction imidazole-phtalimide aurait-elle un retentissement jusque dans l'édifice des acides nucléiques ?

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) R. BECKMANN et H. H. KAMPF, *Arzneim. Forsch. (Drug. Res.)*, 11, 1961, p. 45.

(<sup>2</sup>) S. CHAMPY-HATEM, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3138.

(<sup>3</sup>) S. CHAMPY-HATEM, *Arzneim. Forsch. (Drug. Res.)*, 15, 1965, p. 508.

(<sup>4</sup>) S. CHAMPY-HATEM, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 271.

(Académie nationale de Médecine,  
16, rue Bonaparte, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de fréquences infrarouges caractéristiques du groupement  $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$ . Note (\*) de Mlle FRANÇOISE HÉRAIL, présentée par M. Jean Lecomte.*

Étude des spectres d'absorption infrarouge de quelques composés contenant le groupement  $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$ , à l'état pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone : fréquences fondamentales entre  $4\,000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et fréquences harmoniques  $2\nu_{\text{CH}}$ , et  $3\nu_{\text{CH}}$ , entre  $10\,000$  et  $4\,000\text{ cm}^{-1}$ .

Quelques spectres d'absorption avaient été étudiés [(<sup>4</sup>), (<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)] pour des composés organophosphorés renfermant le groupement  $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$ . Nous avons repris cette étude sur d'autres composés analogues, en développant l'examen du domaine  $4\,000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ , et en nous attachant de

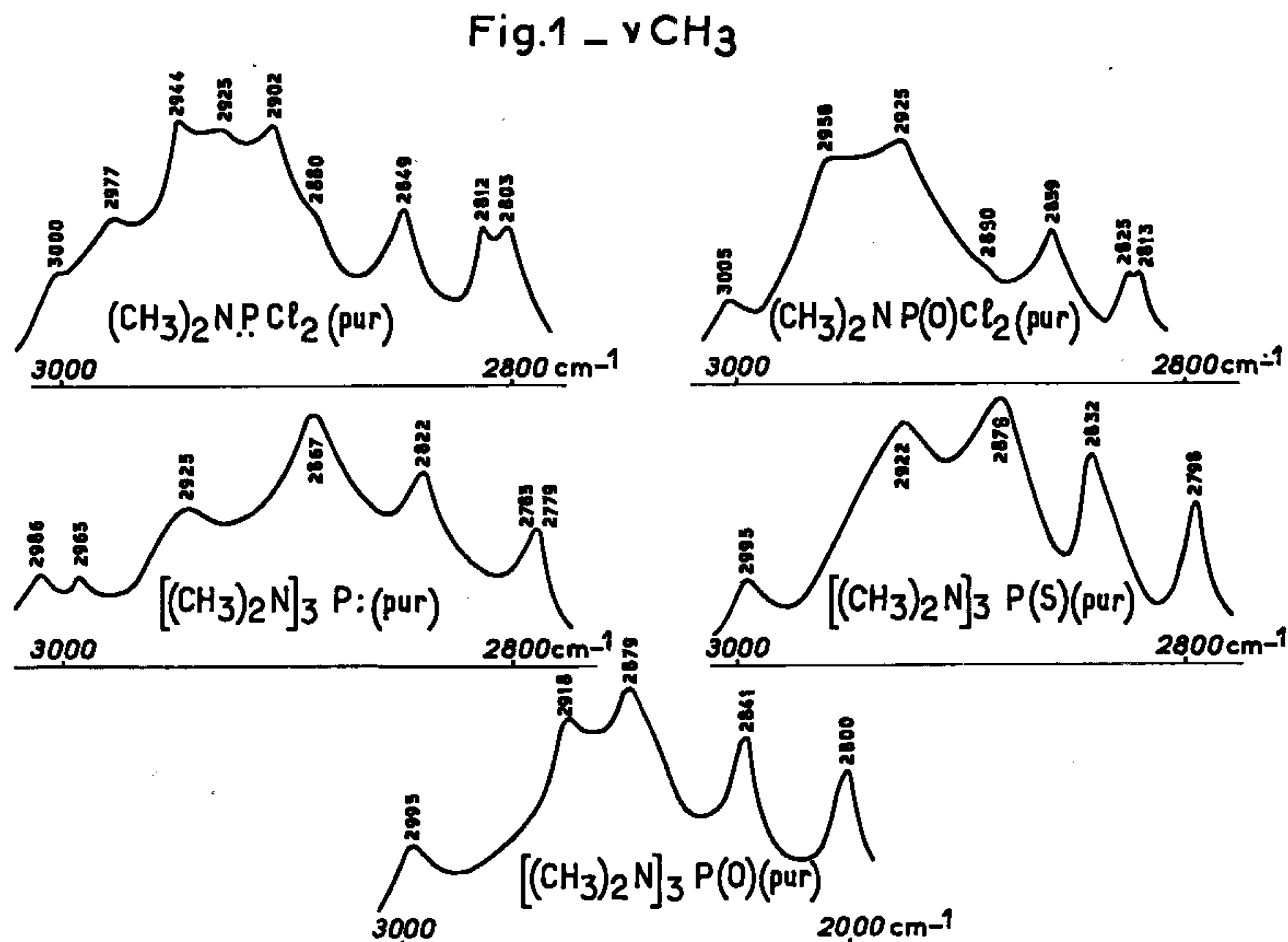


Fig. 1 et 2. —  $\log \frac{I_0}{I} = f(\nu)$ .

façon détaillée aux fréquences fondamentales et harmoniques  $\nu_{\text{CH}_3}$ ,  $2\nu_{\text{CH}_3}$ , et  $3\nu_{\text{CH}_3}$  (Perkin-Elmer 125; liquides purs ou solutions). Les attributions que nous proposons sont groupées dans le tableau ci-après.

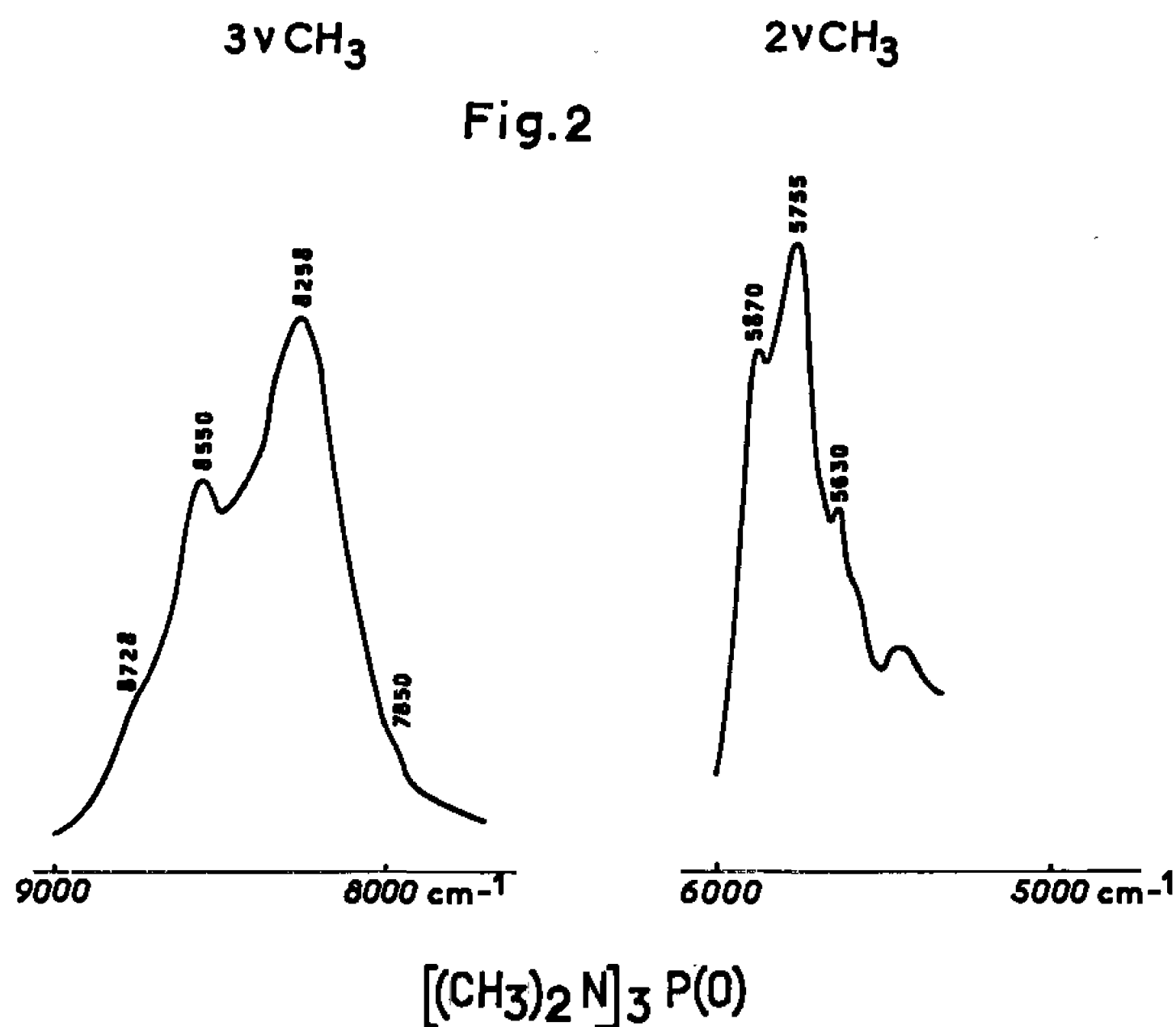
Groupement  $\text{P}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{smallmatrix}$ . — La bande caractéristique de la vibration  $\text{P}-\text{N}$

est située vers  $720$ - $750\text{ cm}^{-1}$  pour les composés pentavalents, et fortement déplacée, vers  $650$ - $700\text{ cm}^{-1}$ , pour les composés trivalents.



La position des vibrations symétrique  $\nu_s(\text{C—N})$  et antisymétrique  $\nu_a(\text{C—N})$  a été discutée [(<sup>1</sup>) et (<sup>10</sup>), (<sup>4</sup>) et (<sup>7</sup>)]. Nous pensons qu'il s'agit respectivement des fréquences 930-990 et 1065-1050  $\text{cm}^{-1}$ , par analogie avec  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  [(<sup>1</sup>), (<sup>10</sup>)].

Nous avons observé que les bandes P—N et C—N présentent plusieurs composantes pour des composés renfermant trois groupements  $\text{P—N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$  et  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}(\text{S})$ .



**Groupe méthyle.** — A. Aux vibrations de balancement  $\text{R}_{\text{CH}_3}$  semblent correspondre les bandes vers 1310-1265 et 1200-1170  $\text{cm}^{-1}$ .

B. Les fréquences de déformation  $\delta_{\text{CH}_3}$  correspondent à deux bandes, plus ou moins bien résolues, vers 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Notons également une bande assez faible apparaissant pour des composés trivalents et  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}(\text{S})$ , vers 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Cette fréquence correspond à celle signalée par Buttler (<sup>3</sup>) pour  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  gazeux.

C. Les fréquences de valence  $\nu_{\text{CH}_3}$ , situées dans la région 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$ , forment un massif complexe particulièrement intense (fig. 1). Nous donnons dans le tableau les fréquences des différentes bandes de ce massif.

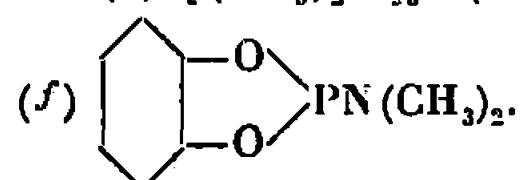
En intégrant le massif total  $\nu_{\text{CH}_3}$ , de 3100 à 2750  $\text{cm}^{-1}$ , sur les spectres de divers composés méthylés dilués dans le tétrachlorure de carbone ( $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mole.l<sup>-1</sup>) nous avons obtenu

	$(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{P}(\text{O})$ .	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{O})$ .	$\text{CH}_3\text{PCl}_2$ .
$\int_{2750 \text{ cm}^{-1}}^{3100 \text{ cm}^{-1}} \log \frac{I_0}{I} d\nu$ (mole <sup>-1</sup> .cm.10 <sup>-5</sup> ) . . . . .	680	130	4,70



	(a).		(b).		(c).	(d).		(e).	(f).
	Pur (*).	Dilué.	Pur.	Dilué.	Pur.	Pur.	Dilué.	Pur.	Pur.
$3\nu_{CH_3}$ .....	8 728 e	—	—	—	8 626 e	—	—	8 800 e	—
	8 550	—	—	8 550	8 512	8 565	—	8 560	—
	8 258	—	—	8 250	8 180	8 436	—	8 360	—
	7 850 e	—	—	—	—	8 130	—	8 120 e	—
$2\nu_{CH_3}$ .....	5 870	5 874	—	5 868	5 826	5 960	5 956	5 932	—
	5 755	5 760	—	5 762	5 708	5 899	5 887	5 870	—
	—	—	—	—	—	5 855	5 837	5 810	—
	—	—	—	—	—	5 792	5 780	5 734	—
	5 630	5 640	—	5 638	5 596	5 728	5 716	5 702	—
$\nu_{CH_2}$ .....	—	—	—	—	2 986	—	3 015	3 000	2 991
	2 995	2 995	2 995	3 000	—	3 005	—	—	—
	—	—	—	—	2 965	—	3 003	2 977	2 975
	2 918	2 925	2 922	2 923	2 925	2 958	2 952	2 944	2 932
	—	2 896	—	—	—	—	—	2 925	—
	2 879	2 882	2 876	2 881	2 867	2 925	2 928	2 902	2 899
	—	—	—	—	—	2 890	2 897	2 880	2 881
	2 841	2 843	2 832	2 842	2 822	2 859	2 857	2 849	2 847
	—	2 806	—	2 803	2 785	2 825	2 822	2 812	2 816
	2 800	—	2 798	—	—	—	—	—	—
	—	2 801	—	2 797	2 779	2 813	2 813	2 803	2 803
$\delta_{CH_2}$ .....	1 483 m	1 484	1 465 e	1 462	1 462 m	1 481 m	—	1 478 m	1 479
	—	—	—	—	—	—	—	1 460 e	—
	1 459 m	1 460	1 455 m	1 456	1 451 e	1 455 m	—	1 451 m	1 460
	—	—	1 410 f	1 411	1 404 f	—	—	1 411 f	1 410
$R_{CH_3}$ .....	1 294 F	1 287	1 285 F	1 287	1 267 F	1 311 F	—	1 289 F	1 291
$\nu_{P>O}$ .....	1 210 F	1 211	—	—	—	1 267 F	—	—	—
$R_{CH_2}$ .....	1 170 e	1 169	1 189 F	1 187	1 200 F	1 171 m	—	1 175 F	1 186
	1 147 e	1 145	1 160 e	1 159	1 157 m	—	—	1 139 f	—
	—	—	1 148 e	—	1 145 e	—	—	—	—
$\nu_{aC-N}$ .....	1 068 m	1 068	1 062 m	1 052	1 062 m	1 065 m	—	1 062 m	1 065
	—	—	—	—	1 053 e	—	—	—	—
$\nu_{sC-N}$ .....	970 F	—	977 F	—	953 F	991 F	—	980 F	980
	—	—	963 e	—	936 F	—	—	—	—
$\nu_{P-N}$ .....	744 F	—	742 F	—	673 F	724 F	—	692 F	688
	—	—	722 F	—	645 m	—	—	—	—
	—	—	712 e	—	—	—	—	—	—
$\nu_{aP-Cl}$ .....	—	—	—	—	—	559 F	—	515 F	—
$\nu_{sP-Cl}$ .....	—	—	—	—	—	577 m	—	435 F	—

(a)  $[(CH_3)_2N]_3P(O)$ ; (b)  $[(CH_3)_2N]_3P(S)$ ; (c)  $[(CH_3)_2N]_3P$ ; (d)  $(CH_3)_2NP(O)Cl_2$ ; (e)  $(CH_3)_2NP(Cl)_2$ ;



(\*) Solutions dans  $CCl_4$  de l'ordre de  $10^{-3}$  mole.l $^{-1}$  de 4 000-400  $cm^{-1}$  et  $10^{-1}$  mole.l $^{-1}$  de 10 000-4000  $cm^{-1}$ ; e, épaulement; F, fort; f, faible; m, moyen.



La bande de fréquence anormalement basse, vers  $2\,785\text{--}2\,810\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique du groupement  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ . Comme pour d'autres composés azotés [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>10</sup>)], l'abaissement de fréquence d'une vibration fondamentale de valence serait dû à l'action des paires libres des électrons de l'azote sur l'un des hydrogènes du groupement méthyle (<sup>2</sup>). En effet, c'est un phénomène analogue à l'action des paires libres des électrons de l'oxygène sur  $\text{CH}_3$  des étheroxydes (<sup>3</sup>).

Ce massif  $\nu_{\text{CH}}$  est assez comparable à celui observé pour  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  [(<sup>3</sup>), (<sup>10</sup>)] mais plusieurs bandes se trouvent dédoublées. La résolution de la bande de plus basse fréquence et de la bande de plus haute fréquence est particulièrement nette dans les composés trivalents étudiés. Pour les composés pentavalents, la résolution se précise par dilution dans le tétrachlorure de carbone.

Le tableau et la figure 2 donnent les bandes caractéristiques des harmoniques  $2\nu_{\text{CH}}$  ( $6\,000\text{--}5\,500\text{ cm}^{-1}$ ) et  $3\nu_{\text{CH}}$  ( $8\,800\text{--}7\,800\text{ cm}^{-1}$ ).

Dans ce dernier massif, une composante très intense apparaît à une fréquence particulièrement basse (vers  $8\,300\text{ cm}^{-1}$ ); cette observation est à rapprocher de celle faite sur  $4\nu_{\text{CH}}$  et  $3\nu_{\text{CH}}$  pour divers composés oxygénés : étheroxydes et acétals [(<sup>6</sup>), (<sup>11</sup>)].

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) J. B. BARCELO et J. BELLANATO, *Spectrochimica Acta*, 8, 1956, p. 27.

(<sup>2</sup>) J. T. BRAUNHOLTZ, E. A. V. EBSWORTH et F. G. MAUN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2781.

(<sup>3</sup>) M. J. BUTTLER et D. C. Mc KEAN, *Spectrochimica Acta*, 21, n° 3, 1965, p. 465.

(<sup>4</sup>) S. M. A. FLEMING, R. J. WYMA et R. C. TAYLOR, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 1189.

(<sup>5</sup>) R. FREYMAN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2637.

(<sup>6</sup>) M. et R. FREYMAN, *Cahiers de Physique*, 14, 1943, p. 49.

(<sup>7</sup>) R. B. HARVEY et J. E. MAYHOOD, *Can. J. Chem.*, 33, 1955, p. 1552.

(<sup>8</sup>) B. HOLMSTEDT et L. LARRSON, *Acta Chem. Scand*, 5, 1951, p. 1179.

(<sup>9</sup>) R. A. Mc IVOR, C. E. HUBLEY, G. A. GRANT et A. A. GREY, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 820.

(<sup>10</sup>) J. P. PERCHARD, M. T. FOREL et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 61, n° 5, 1964, p. 660.

(<sup>11</sup>) L. SOBEL, *Thèse*, Paris, 1964.

(<sup>12</sup>) E. et M. TAILLANDIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1522.

(<sup>13</sup>) Produits fournis par M. Burgada du Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, par le Centre d'Étude du Bouchet et par M. Wolf du laboratoire de Chimie physique II, Toulouse.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne.  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de l'auto-association de quelques thiols aliphatiques.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARIE-MADELEINE ROUSSELOT, présentée par M. Jean Lecomte.

Les déplacements chimiques  $\delta_{SH}$  dans les thiols aliphatiques RSH ( $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $t-C_4H_9$ ) à l'état de vapeur sont comparés et discutés. L'étude des courbes de dilution  $\delta_{SH}$  en fonction de la fraction molaire, dans des solvants inertes ( $C_6H_{12}$ ,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ) établit l'existence d'une autoassociation dont le degré décroît avec l'allongement et la ramification de R.

L'existence longtemps controversée de ponts d'hydrogène avec le soufre <sup>(1)</sup> a été mise en évidence récemment par différentes méthodes. La spectroscopie infrarouge notamment, a décelé, par effet de solvants, des variations des fréquences et intensités d'absorption dans les thiols [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>]. A la suite de résultats dispersés, en résonance magnétique nucléaire, semblant indiquer une autoassociation des thiols [<sup>(5)</sup> à <sup>(8)</sup>], nous nous sommes proposé d'examiner l'ensemble des renseignements apportés par cette technique sur les liaisons SH ... B. Dans la présente Note, nous comparerons les spectres R. M. N. des thiols aliphatiques RSH ( $R = \text{alcoyle}$ ) à l'état pur et gazeux puis nous envisagerons l'effet de leur dilution dans des « solvants inertes ».

Les mesures ont été effectuées à 60 MHz (Varian A 60), repère interne : tétraméthylsilane. Les mesures concernant les vapeurs ont été effectuées en collaboration avec M. E. Dayan. Nous avons utilisé, pour l'éthanethiol, une technique précédemment décrite <sup>(9)</sup>; pour les autres thiols, quelques gouttes de liquide ont été vaporisées, par élévation de température, dans un tube Varian scellé. A l'état liquide, les solutions d'éthane,  $n$  et iso-propane, tertio-butane, et méthane-thiols, ont été préparées en boîte à gants sous atmosphère d'azote; le méthane-thiol étant assez volatil, les quantités respectives de solvant et de soluté préalablement refroidi ont été pesées directement dans le tube Varian et celui-ci a été scellé dès la fin du remplissage.

THIOLS A L'ÉTAT PUR ET A L'ÉTAT GAZEUX. — Le spectre du méthane-thiol, du type  $AB_3$ , a été analysé au second ordre <sup>(10)</sup>. Les spectres des groupements SH des éthane et propanethiols ont été traités comme parties A d'un spectre  $AB_2$ .

*Déplacements chimiques.* — L'étude des thiols à l'état de vapeur permet de s'affranchir de l'hypothèse de ponts d'hydrogène intermoléculaires éventuels. La comparaison des valeurs  $\delta_{SH}$  vapeur doit donc refléter les seuls effets intramoléculaires. Le tableau I montre que  $\delta_{SH}$  augmente dans l'ordre :





TABLEAU I.

Thiol.	$\delta_{SH \text{ liquide}}$ $\pm 0,01.10^{-6}$	$\delta_{SH \text{ vapeur}}$ $\pm 0,02.10^{-6}$	$\Delta\delta$ vapeur.	$\Delta\delta$ dans			$J_{HC-SH}$ $\pm 0,05 \text{ Hz.}$	$J_{HC-C-SH}$ $\pm 0,05 \text{ Hz.}$
				$C_6H_{12}$	$CCl_4$	$CHCl_3$		
$CH_3SH \dots$	1,38	0,89	0,49	0,46	0,40	0,17	7,45	—
$C_2H_5SH \dots$	1,46	1,09	0,37	0,35	0,30	0,09	7,50	—
$n-C_3H_7SH \dots$	1,35	1,07	0,28	0,28	0,26	0,02	7,75	—
$i-C_3H_7SH \dots$	1,59	1,33	0,26	0,25	0,24	0,01	5,80	0,30
$t-C_4H_9SH \dots$	1,79	1,55	0,24	0,22	0,18	0,01	—	0,55

L'écran électronique du proton de SH *diminue* donc, contrairement à ce qu'on pourrait attendre, lorsque la *ramification de R*, c'est-à-dire l'*effet inducteur positif augmente*. Certains auteurs <sup>(11)</sup> ont proposé, pour rendre compte de telles anomalies, d'introduire un incrément  $\Delta C-C$  proportionnel au nombre de liaisons C—C en  $\alpha$  du groupement étudié; cet incrément résulterait de l'anisotropie magnétique des liaisons carbone-carbone. Il faut noter qu'un effet de cette nature n'est pas calculable par une formule asymptotique simple <sup>(12)</sup>.

**Couplages.** — Le tableau I groupe les valeurs des constantes de couplage. On note l'existence de couplages à longue distance  $J_{HC-C-SH}$  dans l'isopropanethiol et dans le tertibutanethiol; le couplage relatif à ce dernier a aussi été observé récemment par Bladon et Brown <sup>(13)</sup>;

**AUTOASSOCIATION.** — La comparaison des valeurs  $\delta_{SH}$  à l'état liquide (tableau I) et à l'état vapeur fait apparaître une variation

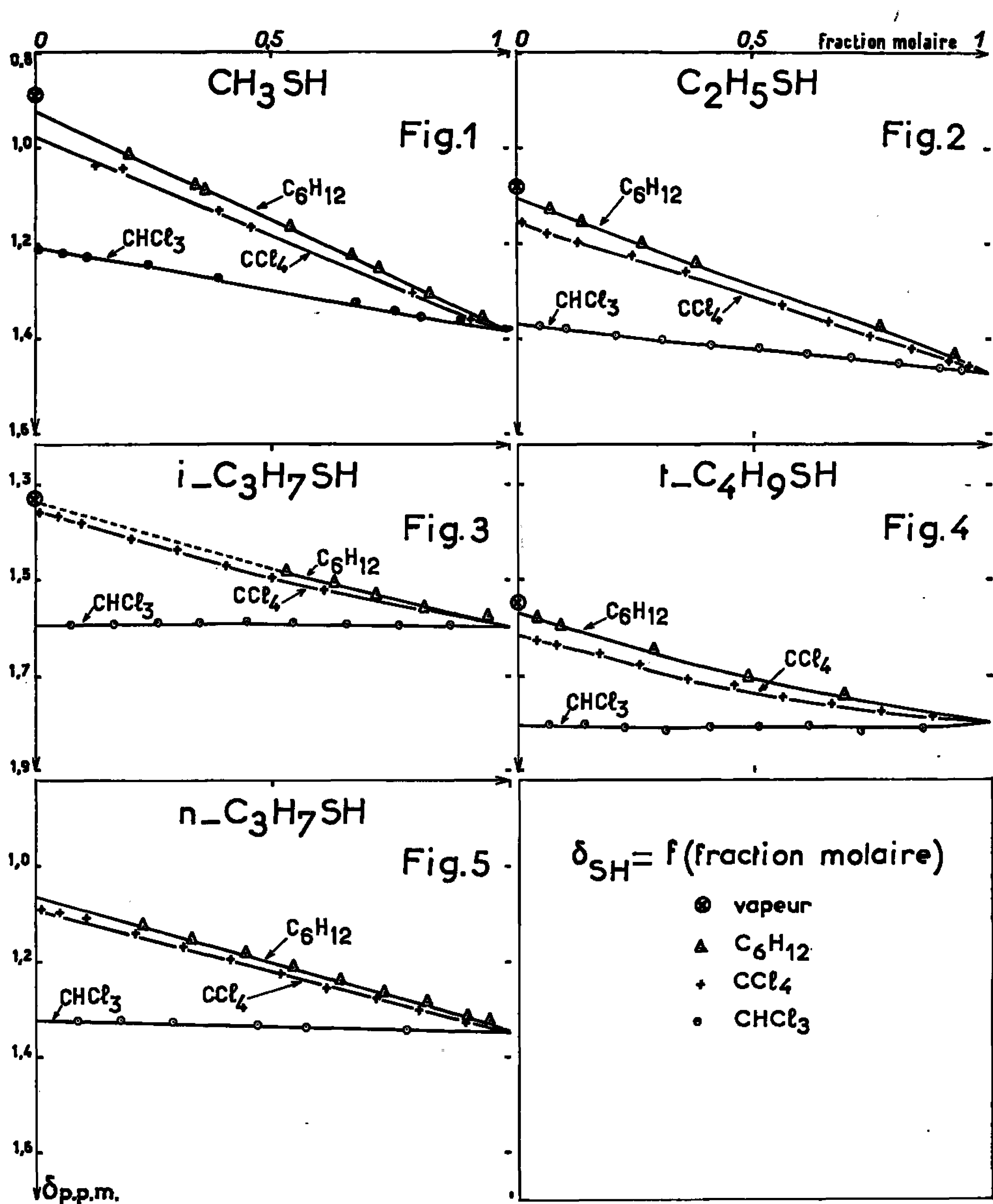
$$\Delta\delta = \delta_{SH \text{ liquide}} - \delta_{SH \text{ vapeur}}$$

atteignant  $0,50.10^{-6}$  dans le méthaneethiol par exemple. Ces résultats *confirment l'existence d'actions intermoléculaires du type SH ... S entre les molécules de thiols*; nous avons étudié systématiquement ce phénomène d'autoassociation en examinant les courbes de dilution des thiols dans des solvants plus ou moins inertes.

**Effet de désassociation dans différents solvants.** — Les figures 1, 2, 3, 4 et 5, représentent les courbes de désassociation  $\delta_{SH}$  en fonction de la fraction molaire de RSH dans le solvant : cyclohexane, tétrachlorure de carbone, chloroforme. Dans la limite de précision des mesures, ces courbes sont linéaires. Il faut souligner que les *courbes de dilution dans le cyclohexane s'extrapolent à un point voisin du point  $\delta_{SH \text{ vapeur}}$* . Par contre, la dilution dans le tétrachlorure de carbone conduit à une courbe qui se situe au-dessous de la courbe relative au cyclohexane. Comme dans le cas des alcools <sup>(14)</sup>, on peut interpréter ce résultat par la superposition de deux phénomènes antagonistes : rupture de liaisons intermoléculaires RSH ... SR

H





et création d'interactions entre SH et atomes de chlore du solvant. Dans le cas du chloroforme, dont les courbes se situent au-dessous des courbes relatives à  $\text{CCl}_4$ , nous montrerons (résultats à paraître) qu'il intervient un troisième phénomène : des interactions du type  $\text{Cl}_3\text{CH} \dots \text{SR}$ .

H

*Comparaison de l'autoassociation des thiols.* — Le tableau I permet de comparer les désassociations dans les différents solvants des premiers thiols de la série aliphatique. Ces résultats montrent que l'autoassociation varie, comme dans le cas des alcools homologues, avec la nature de R; elle



décroît dans l'ordre :



Contrairement aux déplacements chimiques  $\delta_{\text{SH}}$  observés dans les gaz, les degrés d'association traduisent la *diminution attendue du caractère « acide » lorsque l'allongement et la ramification, c'est-à-dire l'effet inducteur positif de R, augmentent*. Il faut noter, d'autre part, que l'effet d'encombrement stérique de R, s'opposant à la formation de ponts d'hydrogène, agit dans le même sens.

Nos résultats font ressortir les erreurs qui pourraient résulter d'une comparaison des effets intramoléculaires de R à partir des déplacements chimiques  $\delta_{\text{SH}}$  mesurés dans les thiols purs. En effet, dans le liquide pur, les interactions moléculaires sont susceptibles de modifier l'ordre relatif des valeurs de  $\delta_{\text{SH}}$  mesurées pour le gaz correspondant.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) G. C. PIMENTEL et A. L. McLELLAN, *The hydrogen bond*, Freeman, San Francisco, 1960, p. 201.

(<sup>2</sup>) M.-L. JOSIEN, P. DIZABO et P. SAUMAGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 423.

(<sup>3</sup>) R. A. SPURR et H. F. BYERS, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 425.

(<sup>4</sup>) M. O. BULANIN, G. S. DENISOV et R. A. PUSHKINA, *Opt. i. Spek.*, 6, 1959, p. 754.

(<sup>5</sup>) S. FORSEN, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1472.

(<sup>6</sup>) L. D. COLEBROOK et D. S. TARBELL, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 47, 1961, p. 993.

(<sup>7</sup>) S. H. MARCUS et S. I. MILLER, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 331.

(<sup>8</sup>) RAJ MATHUR, S. M. WANG et NORMAN C. LI, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2140.

(<sup>9</sup>) P. JOUVE, G. WIDENLOCHER et E. DAYAN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1079.

(<sup>10</sup>) R. J. ABRAHAM, J. A. POPLE et J. H. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1303.

(<sup>11</sup>) J. R. CAVANAUGH et B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1099.

(<sup>12</sup>) J. R. DIDRY et J. GUY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3042.

(<sup>13</sup>) P. BLADON et N. M. D. BROWN, *I. I. T. N. M. R.*, 80, mai 1965, p. 64.

(<sup>14</sup>) M. L. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 92, 1962, p. 736.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre de fluorescence du radical benzyle piégé à basse température dans le cyclopentane et le méthylcyclopentane*. Note (\*) de M. JEAN RIPOCHE, présentée par M. Alfred Kastler.

Le spectre de fluorescence du radical benzyle est finement résolu quand les radicaux sont piégés dans deux nouvelles matrices cristallines : le cyclopentane et le méthyleyclopentane.

Le spectre de fluorescence du radical benzyle a été observé par L. Grajcar et S. Leach [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] à basse température dans des matrices vitreuses de « E. P. A. » ou de « M. P. » (<sup>3</sup>). Il est constitué d'une dizaine de bandes larges. Ces mêmes auteurs l'ont observé également dans une matrice cristalline de cyclohexane (<sup>4</sup>); dans ce cas, le spectre est résolu en bandes fines.

Dans une Note précédente (<sup>5</sup>), nous avons montré que le méthylcyclohexane cristallisé convient aussi pour une étude du spectre de fluorescence du radical benzyle, les bandes étant fines. En outre, dans cette même matrice cristalline à la température de l'air liquide, il nous a été possible d'enregistrer son spectre d'absorption (<sup>6</sup>). Celui-ci a été observé auparavant par G. Porter et E. Strachan (<sup>7</sup>), mais seulement dans des matrices vitreuses (« M. P. » et « E. P. A. »).

Nous avons obtenu (<sup>8</sup>) le spectre de fluorescence du radical benzyle dans deux nouvelles matrices cristallines : le cyclopentane et le méthyleyclopentane. Elles n'ont pas encore, à notre connaissance, été utilisées pour isoler des molécules organiques stables ou piéger des radicaux.

Les spectres sont finement résolus : dans les trois matrices de méthylcyclohexane, de cyclopentane et de méthyleyclopentane, nous avons relevé respectivement, pour le benzyle  $C_6H_5CH_2$ , dans un domaine de  $3\ 050\text{ cm}^{-1}$  compté à partir de la bande o-o, 36, 51 et 42 bandes, et pour le benzyle  $C_6D_5CD_2$ , dans un domaine de  $2\ 950\text{ cm}^{-1}$ , 25, 45 et 32 bandes.

Le tableau ci-après donne les positions des bandes o-o des spectres de fluorescence de  $C_6H_5CH_2$  et de  $C_6D_5CD_2$  dans les trois matrices cristallines (méthylcyclohexane, cyclopentane et méthyleyclopentane). Nous y avons ajouté la position de la bande o-o du spectre du radical benzyle  $C_6H_5CH_2$  dans une autre matrice : le 2.2.4-triméthylpentane. Ce spectre est beaucoup moins finement résolu que ceux obtenus dans les trois autres matrices; il comprend seulement une quinzaine de bandes dans le domaine spectral défini plus haut. Les résultats de L. Grajcar et S. Leach figurent également dans le tableau.



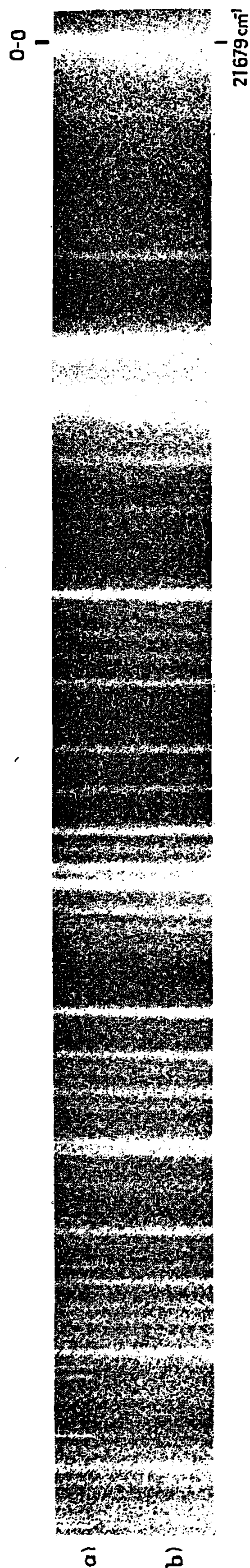


Fig. 1. — Spectre de fluorescence du radical benzyle  $C_6H_5CH_2$  piégé dans le cyclopentane.

(a) Arc au fer + radical benzyle; (b) Radical benzyle.

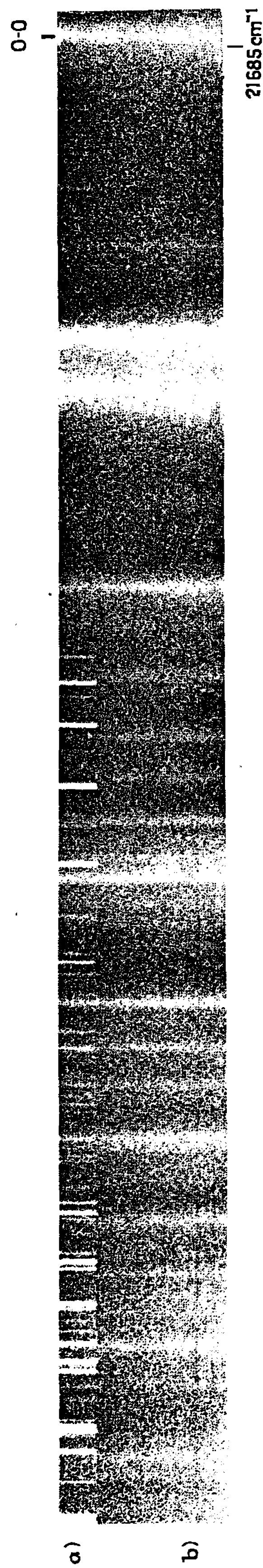


Fig. 2. — Spectre de fluorescence du radical benzyle  $C_6H_5CH_2$  piégé dans le méthylcyclopentane.

(a) Arc au fer + radical benzyle; (b) Radical benzyle.



*Fréquences des bandes o-o des spectres de fluorescence des benzyles  $C_6H_5CH_2$   
et  $C_6D_5CD_2$  dans diverses matrices.*

Matrice.	Radical.		
	$C_6H_5CH_2$ , $\nu_{vib}$ ( $cm^{-1}$ ).	$C_6D_5CD_2$ , $\nu_{vib}$ ( $cm^{-1}$ ).	
Méthylcyclohexane.....	21 647	21 737	J. Ripoché [( <sup>5</sup> ), ( <sup>6</sup> )]
Cyclopentane.....	21 679	21 770	
Méthylcyclopentane.....	21 685	21 775	} Présent travail
2.2.4-triméthylpentane.....	21 687	—	
Cyclohexane cubique.....	21 701	21 790	} L. Grajcar et S. Leach [( <sup>2</sup> ), ( <sup>9</sup> )]
Cyclohexane monoclinique.....	21 662	21 757	
Verre rigide (M. P. ou E. P. A.) ...	21 630	21 747	

Les clichés photographiques obtenus avec un spectrographe Huet A II sont reproduits pour le benzyle  $C_6H_5CH_2$  piégé dans le cyclopentane et le méthylcyclopentane à la température de 88° K (*fig. 1 et 2*).

Les spectres de fluorescence dans ces deux matrices sont voisins de celui qui a déjà été observé dans le méthylcyclohexane (<sup>5</sup>). Cependant, dans le cyclopentane, il semble apparaître un deuxième spectre décalé vers le rouge de  $116\text{ cm}^{-1}$ .

(\*) Séance du 29 novembre 1965.

(<sup>1</sup>) L. GRAJCAR et S. LEACH, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3577.

(<sup>2</sup>) S. LEACH, *Intern. Conf. Lum. Inorg. Mater.*, New-York, 1962, p. 176.

(<sup>3</sup>) E. P. A. : 5 vol d'éther, 5 vol d'isopentane, 2 vol d'alcool éthylique.

M. P. : 2 vol de méthylcyclohexane, 3 vol d'isopentane.

(<sup>4</sup>) L. GRAJCAR et S. LEACH, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1523.

(<sup>5</sup>) J. RIPOCHE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1071.

(<sup>6</sup>) J. RIPOCHE, R. LE DOUCEN et C. VALLÉE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3323.

(<sup>7</sup>) G. PORTER et E. STRACHAN, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 229.

(<sup>8</sup>) Le radical benzyle est produit à partir du toluène par dissociation photochimique en opérant dans les conditions déjà décrites [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)].

(<sup>9</sup>) S. LEACH et L. GRAJCAR, *5th Intern. Symp. Free Radicals*, Uppsala, 1961.

*(Laboratoire de Physique moléculaire, Faculté des Sciences,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)*



dans le cas des solutions concentrées. Ces variations de la viscosité se traduisent par des variations de  $\Phi'$  donc de  $\varepsilon$ . Aussi, pour ne pas avoir trop de perturbations dues à l'agitation, est-il nécessaire de rendre  $\Phi'$  minimal, d'où l'intérêt d'utiliser une agitation réglable. Pour cela nous avons choisi une agitation à impulsions.

3. DESCRIPTION DU MONTAGE UTILISÉ. — L'agitateur proprement dit est constitué par un dispositif électromagnétique, lui-même actionné par un relaxateur à thyatron.

*a. Relaxateur.* — C'est un montage alimenté sous 350 V continu, il utilise la décharge disruptive d'un condensateur de 100  $\mu$ F dans le circuit

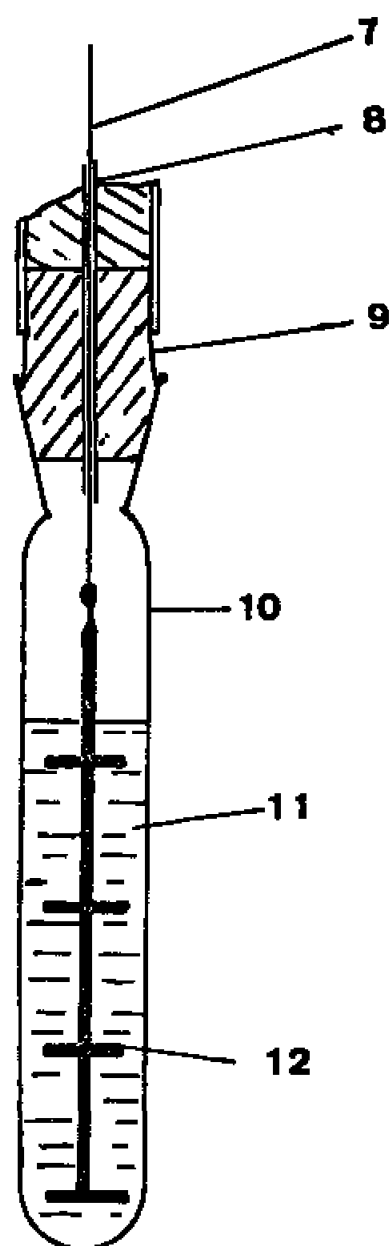


Fig. 2.

7, fil d'acier inox; 8, tube d'acier inox;  
9, bouchon de caoutchouc; 10, cellule microcalorimétrique;  
11, liquide à étudier; 12, dispositif à palettes.

à thyatron. Un potentiomètre réglable permet de faire varier le nombre d'impulsions de 1 à 8 par minute.

*b. Dispositif d'agitation (fig. 1).* — Il comprend essentiellement un électroaimant qui attire une plaque de fer doux mobile, celle-ci est solidaire d'une tige d'acier inoxydable reliée à une tige en matière plastique concentrique à l'axe de la cellule, munie de palettes qui, par leur mouvement de translation verticale, agitent la solution (fig. 2).

La course du dispositif à palettes est réglable, elle est variable de 0 à 5 mm.



4. RÉSULTATS. — Les résultats de ce dispositif semblent encourageants pour les solutions aqueuses. Il permet d'empêcher la décantation de la plupart des précipités, et aussi la remise en suspension de ces précipités après décantation.

L'énergie dégagée est constante, et le nouveau zéro obtenu par translation du précédent est rigoureusement horizontal. Cette énergie est assez faible; toutefois elle est considérablement influencée par le profil hydrodynamique du dispositif d'agitation immergé dans la cellule.

Dans le cas de quatre palettes plates d'un diamètre de 1 cm environ, immergées dans une solution aqueuse et pour une fréquence de 8 impulsions/mn, le dégagement est de 1/50 de calorie par heure environ.

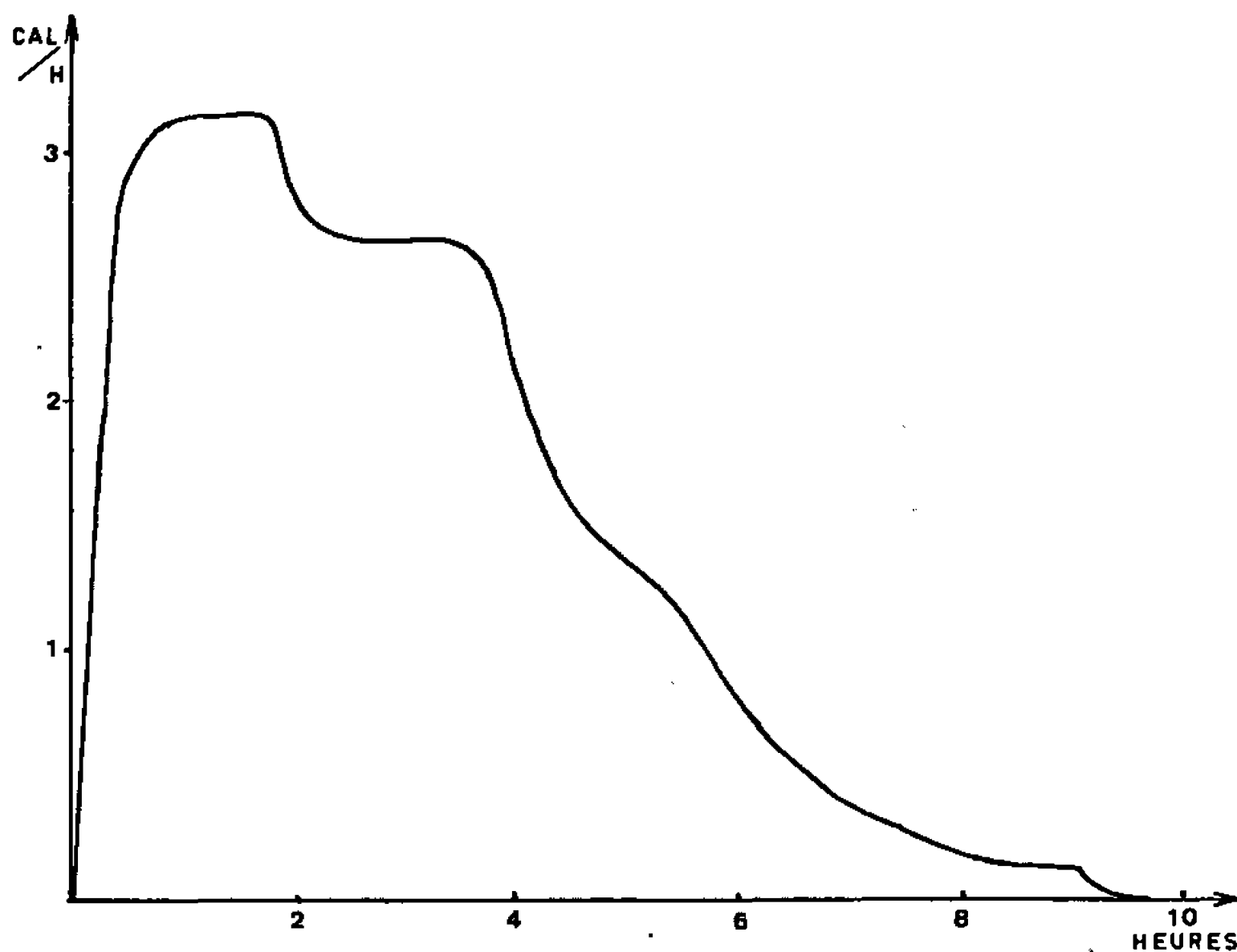


Fig. 3.

Neutralisation de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  N/10 ( $8 \text{ cm}^3$ ) par injection de soude N, débit  $0,2 \text{ cm}^3/\text{h}$ .

Si nous utilisons des palettes concaves, cette quantité peut être multipliée par 5.

5. UTILISATION DE L'AGITATION AUX ESSAIS D'INJECTION LINÉAIRE EN MICROCALORIMÉTRIE. — Nous avons adapté ce dispositif d'agitation à celui de l'injection linéaire en microcalorimétrie. Elle consiste à faire un mélange de deux solutions dans la cellule du microcalorimètre suivant un débit constant. Ainsi le rapport de deux solutés croît d'une façon linéaire, et l'on enregistre la chaleur de mélange instantanée en fonction du rapport des constituants <sup>(1)</sup>.

Cependant, certaines réactions d'injection linéaire avaient été gênées par le manque d'agitation. Ainsi, les deux solutions miscibles n'ayant pas la même densité en général, il se produit, au fond de la cellule, une



décantation de la plus dense et le mélange se fait ensuite par diffusion. Ce phénomène secondaire de diffusion vient déformer les courbes d'injection linéaire, d'autant plus que la migration des ions mis en jeu est plus lente.

L'agitation en injection linéaire permet de rectifier les courbes des solutions aqueuses.

Dans le cas de la neutralisation de l'acide orthophosphorique par la soude, les trois acidités apparaissent sous la forme de trois paliers assez visibles (*fig. 3*).

De même, l'agitation permet d'apporter une fidélité bien plus grande dans les courbes de dilutions aqueuses. Nous l'avons particulièrement observé dans une récente étude de dilution des polyalcools dans l'eau.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) P. LEYDET, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle*, Marseille, 1963.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,  
26, rue du 141<sup>e</sup>-R. I. A., Marseille, 3<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône.*)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par absorption infrarouge d'un nitrate double de lanthane et de magnésium entre 4000 et 1250 cm<sup>-1</sup>. Note (\*) de MM. MICHEL DELEPLANQUE, ANDRÉ KAHANE et ALBERTO SERRA, transmise par M. Louis Néel.*

Des spectres d'absorption infrarouge sont réalisés sur un nitrate double hydraté entre 20 et 290°K. On en déduit que la longueur des ponts hydrogène qui relient les molécules d'eau dans le cristal est supérieure à 2,70 Å.

Des nitrates doubles hydratés de magnésium et d'une terre rare ont été étudiés par diffraction des rayons X par Zalkin, Forrester et Templeton (<sup>1</sup>). La technique utilisée permet de connaître la position des atomes lourds dans le cristal, mais ne permet pas de déduire avec certitude la position des protons. D'autres méthodes peuvent alors intervenir qui sont, par exemple, la résonance magnétique nucléaire (<sup>2</sup>), la diffraction neutronique, la spectroscopie infrarouge : cette dernière technique permet de préciser la nature des liaisons hydrogène dans le cristal.

Nous avons étudié en absorption infrarouge des échantillons préparés à partir de solutions saturées de  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}$ , 24  $\text{H}_2\text{O}$ , soit dans l'eau pure ordinaire, soit dans l'eau lourde deutérée à 99,73 %. Une goutte de la solution est déposée sur une lame de fluorine et étalée sous forme d'un film mince, en recueillant l'excès de liquide. La cristallisation peut être effectuée ensuite à l'air libre, à l'abri des poussières, ou bien de préférence de la manière suivante : l'échantillon est placé encore humide dans un cryostat à fenêtres de fluorine (<sup>3</sup>) dans l'enceinte où on fait le vide; à la température ordinaire, on réalise un vide primaire, ce qui évapore la plus grande partie des molécules d'eau : le spectrogramme met alors en évidence une structure désorganisée; on réalise ensuite l'hydratation normale de la substance étudiée, en établissant le contact avec l'atmosphère ordinaire, humide. Le spectrogramme met en évidence la structure organisée de l'échantillon, structure qui demeure stable, sous vide, vers 15°C.

Cette technique se révèle particulièrement efficace pour deutérer la substance : on part d'une solution de  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}$ , 24  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau lourde, car il est difficile de disposer de nitrates anhydres. Le taux de deutération obtenu alors par cristallisation est faible, comme on peut le constater en enregistrant le spectre. On peut augmenter progressivement le taux de deutération du film cristallin à l'intérieur du cryostat, à l'aide d'un hydrateur à eau lourde extérieur : on fait le vide dans le cryostat, puis on introduit de la vapeur d'eau lourde. Au bout de quelques cycles, la deutération est pratiquement complète.

Les spectrogrammes ont été réalisés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 237 E à double faisceau. L'échantillon est placé dans un cryostat, sous vide; le spectre est enregistré à diverses températures entre 20



et  $-190^{\circ}\text{C}$ . Des expériences réalisées à  $-250^{\circ}\text{C}$  donnent les mêmes résultats qu'à  $-190^{\circ}\text{C}$ . On se débarrasse de la vapeur d'eau dans le spectrographe à l'aide d'un balayage d'azote sec. La gamme de fréquence explorée est  $4\,000\text{--}1\,250\text{ cm}^{-1}$ . Un moteur auxiliaire permet d'enregistrer le spectre en vitesse très lente (1 h 30 mn).

*Discussion des résultats.* — La figure 1 concerne l'échantillon hydraté à l'eau ordinaire, et la figure 2 l'échantillon deutéré. La deutération

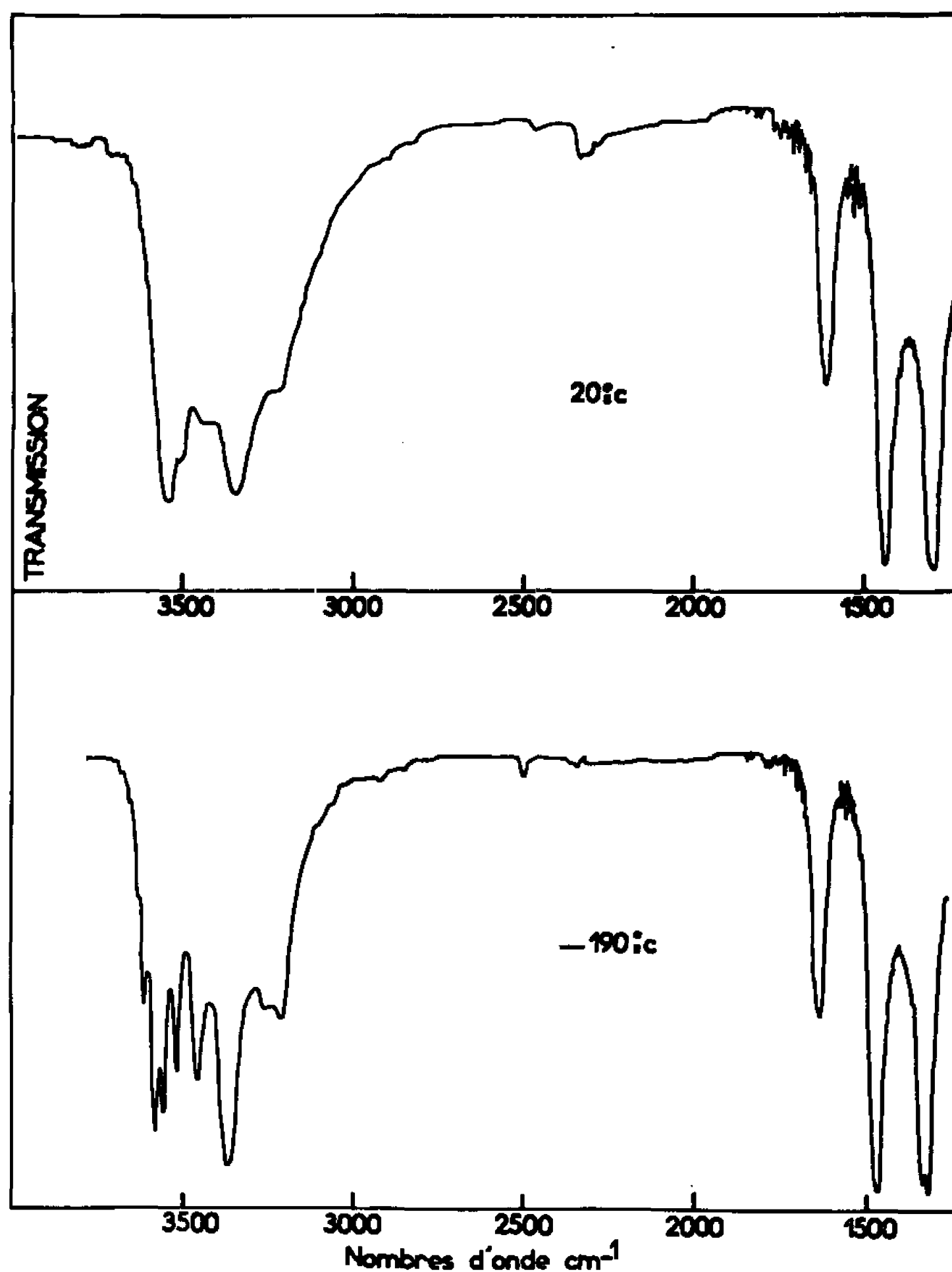


Fig. 1. — Échantillon ordinaire.

permet de lever les doutes sur l'attribution de certains modes de vibration. On observe deux bandes, d'intensités semblables, non perturbées par deutération à  $1320$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$  : elles concernent des modes de vibrations des groupes  $\text{NO}_3^-$ . Le mode  $\nu_3$  de l'ion  $\text{NO}_3^-$  fournit une bande d'absorption vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  dans les nitrates, et celle-ci se dédouble quand il y a déformation de l'ion à symétrie ternaire, par l'environnement  $[(^4), (^5)]$ .

A  $1640\text{ cm}^{-1}$ , on observe une bande qui disparaît par deutération. Elle est attribuable au mode de vibration de déformation de l'angle de



valence dans la molécule d'eau, la fréquence de ce mode n'est, en général, guère perturbée par l'environnement.

Entre  $1700$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ , nous n'observons aucune absorption notable. Ceci indique qu'il n'existe pas de ponts hydrogène rectilignes courts dans le cristal [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)].

Entre  $3200$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , nous obtenons une série de bandes bien résolues vers la température de l'azote liquide. L'amélioration très nette

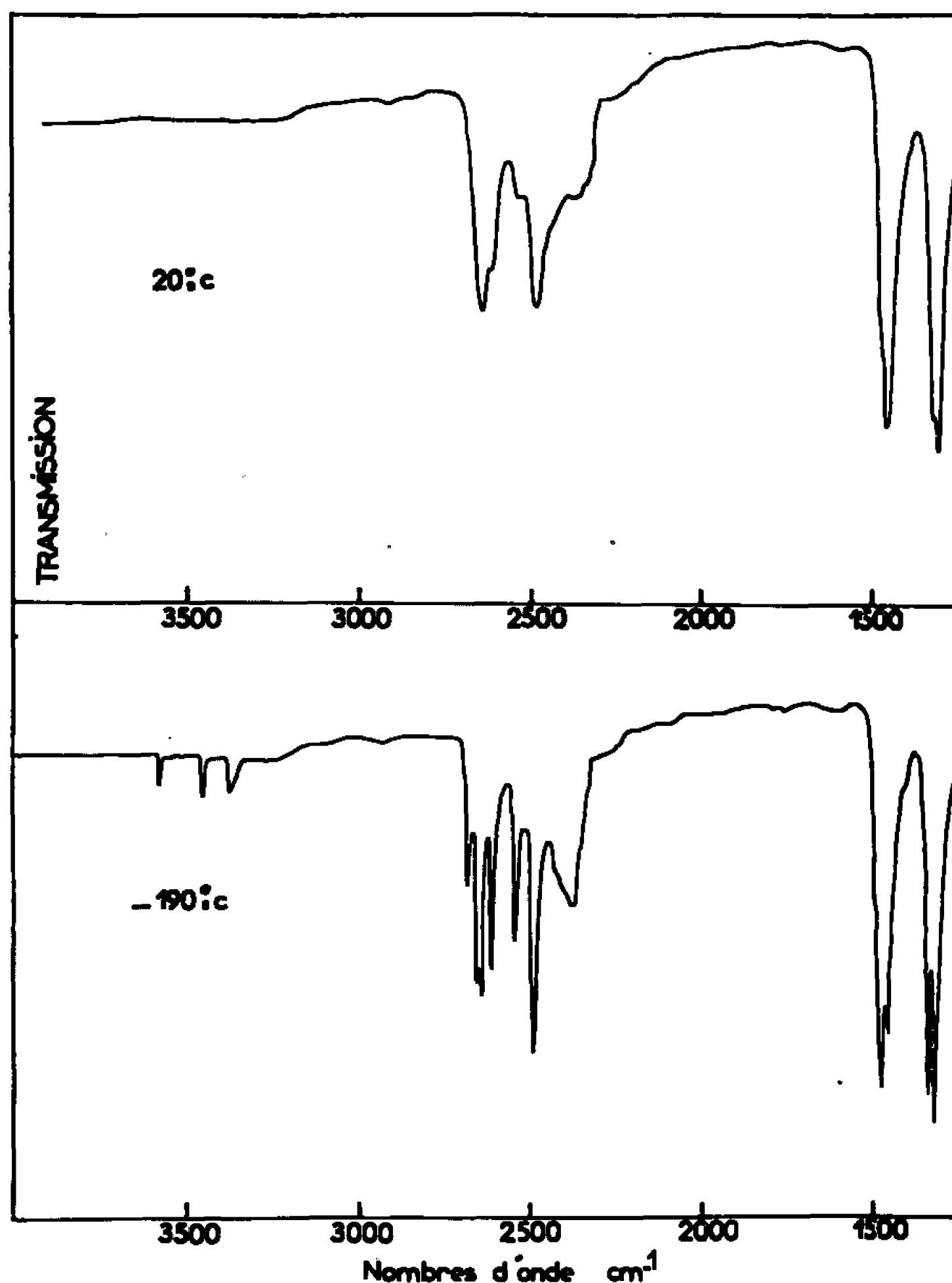


Fig. 2. — Échantillon deutéré.

du spectre par abaissement de température, l'élargissement progressif de ces bandes vers les faibles fréquences, la comparaison avec le spectre de l'échantillon deutéré, permettent d'attribuer ces bandes à des modes de vibrations des molécules d'eau dans le cristal, modes perturbés plus ou moins par liaison hydrogène (<sup>8</sup>). Les maximums d'absorption, notés sur le spectre réalisé vers  $-190^{\circ}\text{C}$  se situent à  $3620$ ,  $3580$ ,  $3560$ ,  $3520$ ,  $3460$ ,  $3370$ ,  $3270$  et  $3220\text{ cm}^{-1}$ . La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur des cristaux hydratés, tels que le sel de Seignette (<sup>9</sup>), le



sulfate de magnésium hydraté <sup>(10)</sup>, indique que les longueurs O-H ... O des ponts hydrogène se situent entre 2,7 et 3,0 Å, ce qui est en accord avec les hypothèses faites par Allan Zalkin, J. D. Forrester et David H. Templeton.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) ALLAN ZALKIN, J. D. FORRESTER et DAVID H. TEMPLETON, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 11.

(2) A. SERRA, Étude en cours.

(3) F. CHERUY, *Diplôme*, Faculté des Sciences, Grenoble, 1965.

(4) K. NAKAMOTO, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New-York, 1963, p. 94.

(5) J. LECOMTE, *Spectroscopie dans l'infrarouge*, § 252 (*Handbuch der Physik*, XXVI, Springer, Berlin, 1957).

(6) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480.

(7) DEARDEN, *Nature*, 206, juin 1965.

(8) PIMENTEL, G. C. MC CLELLAN A. L., *The hydrogen bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960.

(9) M. P. BERNARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1830 et 3819.

(10) R. LAFONT, *Thèse (Annales de Physique*, 13, 1959, p. 4905).

(Laboratoire de Physique générale, place Doyen-Gosse,  
Faculté des Sciences de Grenoble, Isère.)



CHIMIE PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la structure atomique des cokes.*

Note (\*) de M. ALBERT LERMUSIAUX, présentée par M. Jean Laval.

Seules certaines variétés de charbons contenant 20 à 30 % de matières volatiles donnent des cokes durs, résistants, poreux, utilisables, dans les hauts fourneaux et désignés pour cette raison sous le vocable de cokes métallurgiques. Pour étudier le processus de la cokéfaction nous avons été amené à mettre au point une méthode nouvelle d'interprétation des radiogrammes. Cette Note concerne exclusivement les cokes friables non utilisables en sidérurgie.

Dans l'étude classique de la diffusion des rayons X qui est produite par des corps simples non cristallisés on considère autour d'un atome du corps l'assemblage formé par les autres atomes. L'intensité des rayons X diffusés, en fonction de l'angle de diffusion, apparaît alors comme la somme de deux fonctions différentes. La première dépend uniquement de la structure interne des atomes, la seconde contient toutes les particularités de l'influence réciproque des atomes. Pour de grands angles de diffusion la première fonction subsiste seule. L'examen du développement en série de Fourier de la fonction globale permet donc d'obtenir la première fonction. L'inversion de Fourier donne ensuite la seconde. Cette méthode a été utilisée par Rosalind E. Franklin <sup>(1)</sup> pour l'étude de noirs de fumée. Elle nécessite des mesures délicates et un appareil mathématique complexe. Elle néglige par ailleurs l'interpénétration des atomes si importante dans la chimie du carbone. C'est pourquoi nous avons imaginé une nouvelle méthode qui ne tire sa valeur que des conclusions qu'elle donne. Ces conclusions permettent, non seulement d'interpréter toutes les particularités des radiogrammes mais également d'en prévoir d'autres qui ont été vérifiées expérimentalement par la suite. Indirectement elles expliquent les propriétés physiques et chimiques des cokes et fournissent une théorie de la cokéfaction des différents charbons.

Nous avons admis comme hypothèse qu'il existe dans les charbons et les cokes des « motifs » c'est-à-dire des grains identiques répartis au hasard. Il est possible que ces motifs ne soient pas séparés par des vides mais nous supposons alors qu'ils baignent dans un milieu homogène de densité uniforme nettement plus faible que celle des motifs. Ce milieu homogène du point de vue diffusion des rayons X ne produit qu'un noircissement uniforme. (Un tel voile n'existe d'ailleurs que dans les radiogrammes des cokes métallurgiques.)

L'intensité des rayons X diffusés peut être exprimée par la somme de trois fonctions. La première dépend uniquement de la structure interne des atomes, la seconde tient compte de la répartition des atomes dans le motif et la troisième contient toutes les particularités de l'influence réciproque des motifs.



Le problème ainsi posé semble encore plus complexe à résoudre que dans la méthode classique. Mais nous avons pu déterminer directement la somme des deux premières fonctions.

Nous avons d'abord étudié de manière purement mathématique, l'action de petites sphères (homogènes du point de vue électronique) sur les rayons X. Ces petites sphères ne peuvent donner des anneaux de diffusion que si elles ont le même rayon. La détermination expérimentale des diamètres angulaires des anneaux permet de calculer le rayon des sphères diffusantes. Or de nombreux auteurs ont depuis longtemps signalé l'existence dans les radiogrammes de tous les cokes de deux anneaux de diffusion correspondant à peu près aux raies 002 et 100 du graphite. Ces deux anneaux peuvent s'expliquer par l'existence dans les cokes de motifs de rayon 3 Å.

Réciproquement, si ces motifs existent effectivement, le calcul montre qu'on doit pouvoir mettre en évidence, dans les radiogrammes, non pas deux mais six anneaux de diffusion, en plus de l'anneau central. Il est par ailleurs possible de déterminer les intensités des anneaux. En augmentant les temps de pose des radiogrammes, suivant les indications données par le raisonnement précédent, nous avons vu apparaître successivement les 3<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> anneaux sensiblement aux endroits calculés. D'autres chercheurs ont depuis signalé les nouveaux anneaux en diffractions des rayons X <sup>(2)</sup> et des électrons <sup>(3)</sup>.

Nous avons en outre constaté une anomalie en ce qui concerne le 3<sup>e</sup> anneau dont l'intensité est beaucoup plus faible que l'intensité calculée. Pour interpréter ce phénomène nous avons été amené à supposer les motifs creux (rayon interne : 1,4 Å).

En supposant, ce qui est généralement le cas dans les solides, que les motifs sphériques sont empilés suivant un ensemble hexagonal compact le volume occupé par chaque motif de rayon R est donné par la formule  $5,6 R^3$ . Si  $n$  est le nombre d'atomes de carbone que contient le motif, sa masse en grammes est égale à  $12n/N$ , et désignant par  $N$  le nombre d'Avogadro. La masse volumique vraie des cokes friables, déterminée sous une pression de 5 000 kg, poids par centimètre carré (pression indispensable pour obtenir une méthode fidèle), est de l'ordre de 1,6 g/cm<sup>3</sup>.

On peut écrire en conséquence :

$$\frac{12n}{N} \frac{1}{5,6 \times 3^3 \times 10^{-24}} = 1,6 \quad \text{d'où l'on tire } n=12.$$

Le motif, compte tenu de la condition d'homogénéité, est donc constitué par un ensemble de 12 atomes de carbone répartis sur une sphère de rayon  $(3 + 1,4)/2 = 2,2$  Å.

L'étude stéréochimique du problème nous fournit une structure possible du motif : deux hexagones d'atomes de carbone, de côté 1,4 Å, distants de 3,4 Å. Un prisme droit ayant ces caractéristiques et en effet inscriptible



dans une sphère de rayon  $2,2 \text{ \AA}$  puisque

$$2,2^2 \simeq 1,4^2 + 1,7^2.$$

Par ailleurs une telle structure traduit bien les propriétés chimiques des cokes, etc.

Réciproquement en partant de la seule hypothèse de l'existence dans les cokes de motifs  $C_{12}$  en désordre on peut retrouver mathématiquement toutes les particularités des radiogrammes.

Le calcul précise de plus la correspondance entre les anneaux expérimentaux et certaines raies du graphite. Cette correspondance est rigoureuse entre les 2<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup> anneaux et les raies 100, 110, 114 et 116 du graphite. Elle n'est valable qu'à un terme correctif près entre les premier et troisième anneaux et les raies 002 et 004 du graphite. La graphitisation doit donc se traduire par un léger déplacement des 1<sup>er</sup> et 3<sup>e</sup> anneaux. Ces déplacements ont été effectivement mesurés expérimentalement par la suite. Le calcul précise enfin qu'à de certaines raies cependant intenses du graphite, c'est le cas de la raie 101, ne correspondent pas d'anneau dans les cokes. L'apparition de ces raies permet également de suivre le phénomène de graphitisation <sup>(3)</sup>.

*En résumé*, l'hypothèse des motifs sphériques creux, ou mieux encore celle des motifs en  $C_{12}$ , rend bien compte des faits expérimentaux mais elle est insuffisante pour expliquer à elle seule :

1<sup>o</sup> La différence de structure physique entre les cokes métallurgiques et les cokes non métallurgiques.

2<sup>o</sup> La diffusion des rayons X par les cokes métallurgiques aux angles très faibles.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) FRANKLIN, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 253.

(2) KASATOCHKIN et KAVEROV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 117, 1957, p. 837.

(3) ALEXANIAN, *Comptes rendus*, 256, 1958, p. 957.

(Laboratoire de Physique du Solide  
du Collège Scientifique Universitaire de Tours,  
parc de Grandmont, Tours, Indre-et-Loire.)



CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Autoassociation par liaison pont-hydrogène de quelques alcynes-1 renfermant un atome métalloïdique en  $\alpha$  ou  $\beta$  du groupement éthyne : étude par spectroscopie infrarouge.* Note (\*) de MM. BRUNO WOJTKOWIAK et CLAUDE LAURGEAU, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié les caractères donneur-accepteur de protons des alcynes-1 suivants : chloro-3 propyne-1, bromo-3 propyne-1, éthylthioéthyne, méthoxy-3 propyne-1, éthoxy-3 propyne-1, éthoxyéthyne, éthylthio-3 propyne-1, heptyne-1. La constante de dimérisation a été déterminée pour les cinq premiers.

1. *Autoassociation.* — Le vibreur  $\nu(\text{CH})$  des carbures acétyléniques vrais absorbe vers  $3\,320\text{ cm}^{-1}$  en solution dans le tétrachlorure de carbone. En 1941, Stanford et Gordy <sup>(1)</sup> mettaient en évidence, pour la première fois, la formation de liaison hydrogène entre le vibreur  $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$  du phénylacétylène et divers accepteurs de protons. Depuis plusieurs travaux <sup>(2)</sup> ont porté sur le caractère donneur de protons des alcynes-1.

Les carbures acétyléniques vrais, que nous avons étudiés, sont des donneurs de protons renfermant des sites de forte densité électronique susceptibles de jouer le rôle d'accepteur de protons; ils peuvent donc, de ce fait, s'autoassocier. En appliquant la méthode de détermination des constantes d'autoassociation <sup>(3)</sup> limitée à ses deux premiers termes :

$$\frac{Al(\nu_1)}{Ct.d} = \varepsilon_l(\nu_1) [1 - K_2 Ct],$$

il est facile de calculer  $K_2$ , constante de dimérisation, résultant de l'une ou de l'autre association par liaison hydrogène, représentées par les formules (a) ou (b).



X étant l'atome métalloïdique de l'alcyne-1.

En revanche, il est difficile d'obtenir des résultats quantitatifs, si l'alcyne-1 présente simultanément deux sites accepteurs; dans ce cas, nous obtenons un mélange de composés autoassociés selon (a) et (b) ou un complexe du type 1-2.

Les résultats, que nous avons obtenus pour des solutions d'alcynes-1 (0,05 à 0,3 molaire) dans le tétrachlorure de carbone, sont consignés dans le tableau I, colonnes 1, 2, 3.

2. *Caractère accepteur de protons.* — Nous distinguerons deux types d'alcynes-1.



TABLEAU I.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
N°.	Alcynes-1.	$K_2$ (l.mole <sup>-1</sup> ).	Site accepteur.	$\Delta\nu_{OH}$ ( $\nu_l - \nu_a$ ) (cm <sup>-1</sup> ).	(OH...X). $\Delta\nu_{OH}$	Coefficient d'acidité
1.....	Chloro-3 propyne-1	$0,34 \pm 0,04$	Cl—	48	X = Cl (chlorobutane)	60 1,298
2.....	Bromo-3 propyne-1	$0,32 \pm 0,04$	Br—	55	X = Br (bromobutane)	75 1,273
3.....	Éthylthioéthyne	$0,28 \pm 0,03$	—C≡C—	77	X = (C≡C) (heptyne-1)	91 1,290
4.....	Méthoxy-3 propyne-1	$0,17 \pm 0,02$	—O—	231	X = —O— (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	275 { 1,110 1,081
5.....	Éthoxy-3 propyne-1	$0,15 \pm 0,02$	—O—	219		
6.....	Éthoxyéthyne	—	—C≡C— et —O—	64 et 120	—	—
7.....	Éthylthio-3 propyne-1	—	—C≡C— et —S—	74 et 196	X = —S— (thioanisole)	180 —
8 (*)...	Heptyne-1	0,05	—C≡C—	91	X = (C≡C) (alcynes-1)	90 1

(\*) L'heptyne-1 a été adopté comme l'alcyne-1 de référence.

2.1. Les alcynes qui, au voisinage de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , présentent un spectre infrarouge de deux bandes, l'une attribuée au vibreur  $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$  libre, l'autre située à un nombre d'ondes légèrement plus bas appartenant au vibreur  $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$  associé par liaison hydrogène du type (a) ou (b). Pour ces alcynes, la fonction

$$\frac{Al(\nu_1)}{Ct.d} = f(Ct)$$

dans le domaine des concentrations  $Ct$  déjà précisé, est représentée par une droite, qui extrapolée à  $Ct = 0$  donne facilement les valeurs de  $\varepsilon_l(\nu_1)$  et de  $K_2$ . Ces mêmes alcynes, utilisés comme accepteurs de protons vis-à-vis du phénol en solution dans le  $\text{CCl}_4$ , donnent un spectre infrarouge (au voisinage du vibreur  $\nu_{OH}$  phénolique) n'ayant également que deux bandes : l'une correspondant au vibreur OH libre ( $\nu_l$ ), l'autre au vibreur OH associé ( $\nu_a$ ). Les valeurs des différences ( $\nu_l - \nu_a$ ) sont rassemblées dans le tableau I, colonne 5.

En comparant les valeurs de la colonne 5 avec celles de la colonne 6, où sont consignées les différences ( $\nu_l - \nu_a$ ) observées sur les spectres du vibreur OH phénolique en solution dans le chlorobutane, le bromobutane, l'heptyne-1, l'éther éthylique et le thioanisole, nous avons pu déterminer le site accepteur de proton de chaque alcyne.

2.2. Les alcynes (composés 6 et 7), qui, au voisinage du vibreur  $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ , présentent trois bandes, l'une appartenant au vibreur libre, les deux autres à des vibreurs  $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$  associés. Dans ce cas, la fonction

$$\frac{Al(\nu_1)}{Ct.d} = f(Ct)$$



est représentée par une hyperbole, et il est difficile de préciser les deux valeurs de  $K_2$  où la valeur de  $K_3$ . L'allure de cette courbe laisse supposer l'existence de deux centres accepteurs de protons sur chaque molécule d'alcyne. Cette hypothèse est vérifiée par le spectre du phénol en solution dans chacun de ces deux alcynes-1, eux-mêmes dilués par du tétrachlorure de carbone : au voisinage du vibreur  $\nu_{OH}$  libre, nous avons deux bandes  $\nu_{OH}$  associées distantes de 64 et 120  $\text{cm}^{-1}$  pour l'éthoxyéthyne et de 74 et 196  $\text{cm}^{-1}$  pour l'éthylthio-3 propyne-1.

3. *Caractère donneur de protons.* — Il est remarquable que la constante de dimérisation ne varie pas dans le même sens que l'électronégativité ou la « basicité » du centre accepteur. Cela résulte du fait que  $K_2$  dépend directement de l'exaltation du caractère donneur de protons des vibreurs  $\nu \equiv \text{C}-\text{H}$ , qu'on peut définir par le coefficient d'acidité relative obtenu à partir de l'inverse des pentes des « diagrammes BHW » (<sup>1</sup>). Ces diagrammes sont obtenus en portant :

$$\frac{\nu_g - \nu_s}{\nu_g} \cdot 10^3 \quad \text{de l'heptyne-1 en ordonnée}$$

et

$$\frac{\nu_g - \nu_s}{\nu_g} \cdot 10^3 \quad \text{des autres alcynes-1 en abscisse}$$

( $\nu_g$  et  $\nu_s$  sont respectivement les fréquences du vibreur  $\nu \equiv \text{C}-\text{H}$  à l'état gazeux et en solution au maximum d'absorption). Les valeurs des coefficients d'acidité relative sont rassemblées dans la colonne 7 du tableau I; elles sont obtenues à partir des résultats du tableau II.

TABLEAU II.

$$\frac{\nu_g - \nu_s}{\nu_g} \cdot 10^3 \quad \text{des différents vibreurs } \nu (\equiv \text{CH}) \text{ dans divers solvants.}$$

Solvants.	Alcynes-1.					
	Chloro-3 propyne-1.	Bromo-3 propyne-1.	Éthylthio- éthyne.	Méthoxy-3 propyne-1.	Éthoxy-3 propyne-1.	Heptyne-1.
<i>n</i> -heptane.....	3,90	3,45	4,20	3,90	3,30	3,90
$\text{CCl}_4$ .....	4,80	4,50	5,70	4,50	4,20	4,65
$\text{CS}_2$ .....	6,90	6,60	7,80	6,00	5,70	6,30
Dioxanne.....	24,60	24,20	24,60	20,70	20,40	18,60
Di- <i>n</i> -butyléther...	24,30	24,30	22,20	20,70	19,50	17,40
Acétone.....	21,60	21,60	21,60	19,80	10,50	17,10
DMF.....	34,20	33,60	34,80	30,30	29,15	27,10
Pyridine.....	46,85	46,20	40,20	34,50	32,45	28,50
Triéthylamine....	47,05	46,10	47,10	37,25	36,95	35,70



(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) S. C. STANFORD et W. GORDY, *J. Amer Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1094.

(<sup>2</sup>) S. MURAHASHI, B. RYUTANI et K. HATADA, *Buil. Chem. Soc. Japon*, 32, 1959, p. 1001; A. W. BAKER et G. H. HARRIS, *J. Amer Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1922; J. C. D. BRAND, G. EGLINTON et J. F. MORMON, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2526; G. L. CALDOW et H. N. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc., A*, 254, 1960, p. 1; R. WEST et C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 765; B. WOJTKOWIAK, *Thèse*, Caen, 1961; PHAN VAN HUONG, *Thèse*, Bordeaux, 1963.

(<sup>3</sup>) B. WOJTKOWIAK, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5383.

(<sup>4</sup>) L. J. BELLAMY, H. E. HALLAM et R. L. WILLIAMS, *Trans. Far. Soc.*, 54, 1958, p. 1120.

(Laboratoire de Spectrochimie moléculaire  
de la Faculté des Sciences de Nantes,  
38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique).



ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la distribution du courant à une électrode monotubulaire à triple contact.* Note (\*) de MM. MAURICE BONNEMAY, GUY BRONOËL, EUGÈNE LEVART, ARTHUR A. PILLA et M<sup>me</sup> ÉVELYNE NAKACHE, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des électrodes monotubulaires considérées comme modèles des électrodes poreuses à gaz permet de déterminer la distribution du courant dans leur zone réactionnelle et de préciser les limites de cette dernière. Une théorie est proposée.

La distribution du courant dans les électrodes poreuses à gaz a déjà fait l'objet de nombreuses études [(<sup>1</sup>) à (<sup>5</sup>)]. Dans la présente Note, on expose une méthode de détermination de la répartition du courant débité par une électrode monotubulaire. Une approche théorique simple permet de rendre compte des phénomènes observés.

Les électrodes utilisées sont des tubes ( $\Phi = 0,8$  mm) partiellement argentés par vaporisation sous vide et remplis par capillarité de KOH 5N. L'atmosphère au-dessus du ménisque est l'oxygène dont la réduction constitue la réaction d'électrode. La cellule électrolytique et la technique d'observation radiographique des ménisques dans les capillaires ont été décrites précédemment (<sup>6</sup>).

Les électrodes monotubulaires ont toutes le même diamètre et les conditions expérimentales sont telles que la montée capillaire a la même valeur pour toutes ces électrodes. En revanche, seule la partie inférieure des tubes est métallisée et la longueur de la zone argentée est choisie différente pour chaque électrode.

Si l'on définit (*fig. 1*), sur un axe vertical,  $l$  la longueur de la partie métallisée du tube, on peut déterminer la fonction  $I = f(l)$  représentant le courant global mesuré en régime stationnaire pour une polarisation déterminée. Les points A et B portés sur cet axe représentent respectivement le point le plus bas du ménisque et le points de raccordement du ménisque à la paroi.

L'examen des courbes  $I = f(l)$  (*fig. 1*), qui correspondent à des polarisations comprises entre  $-50$  et  $-200$  mV, montre que dans tous les cas le courant collecté au-dessous de la base du ménisque (région OA) est pratiquement nul et que sa majeure partie est produite dans la région BC du tube, s'étendant sur une hauteur d'environ 3 mm au-dessus du point B dans la couche de mouillage. Comme les observations radiographiques ne permettent pas de mettre en évidence cette couche de mouillage, compte tenu de la définition des clichés, on est conduit à la conclusion que l'épaisseur de ce film est inférieure à  $5\mu$ .

La majeure partie du courant étant produite dans la région de l'électrode recouverte d'un film d'électrolyte, l'étude théorique ne portera que sur la génération du courant hors du ménisque. On peut admettre sans erreur



importante que l'épaisseur de ce film,  $\delta$ , et donc sa résistance par unité de longueur,  $R$ , sont uniformes. De plus, afin de montrer que le même type d'hypothèse peut être admis pour la résistance du processus faradique, des mesures de  $R_f$  ont été effectuées à l'aide d'une électrode tournante, plane, revêtue du même catalyseur que l'électrode monotubulaire étudiée. La même mesure a permis en outre de constater que lorsque l'épaisseur de la couche de diffusion est rendue inférieure à  $10\mu$ , la résistance de diffusion devient petite devant la résistance d'interface. Il est donc possible de négliger la composante de diffusion dans la résistance faradique puisque l'épaisseur du film se trouve être dans les électrodes tubulaires étudiées inférieure à  $5\mu$ . Comme par ailleurs les valeurs de  $R_f$  obtenues ( $1000\ \Omega$  pour  $1\text{ cm}^2$ ) ne varient sensiblement pas avec le potentiel, d'une part il est justifié de considérer  $R_f$  comme constante pour tout l'espace réactionnel et d'autre part on peut trouver là une explication au fait que l'allure des courbes  $I = f(l)$  ne dépend pas de la polarisation imposée.

Dans ces conditions, le schéma électriquement équivalent à ce système peut être représenté sous la forme d'une ligne de transmission finie, de type résistance-perdite, ouverte à son extrémité (fig. 2). La résistance de la ligne représente celle du film de mouillage; sa valeur par unité de longueur,  $R$ , est liée à la résistivité du milieu électrolytique par l'équa-

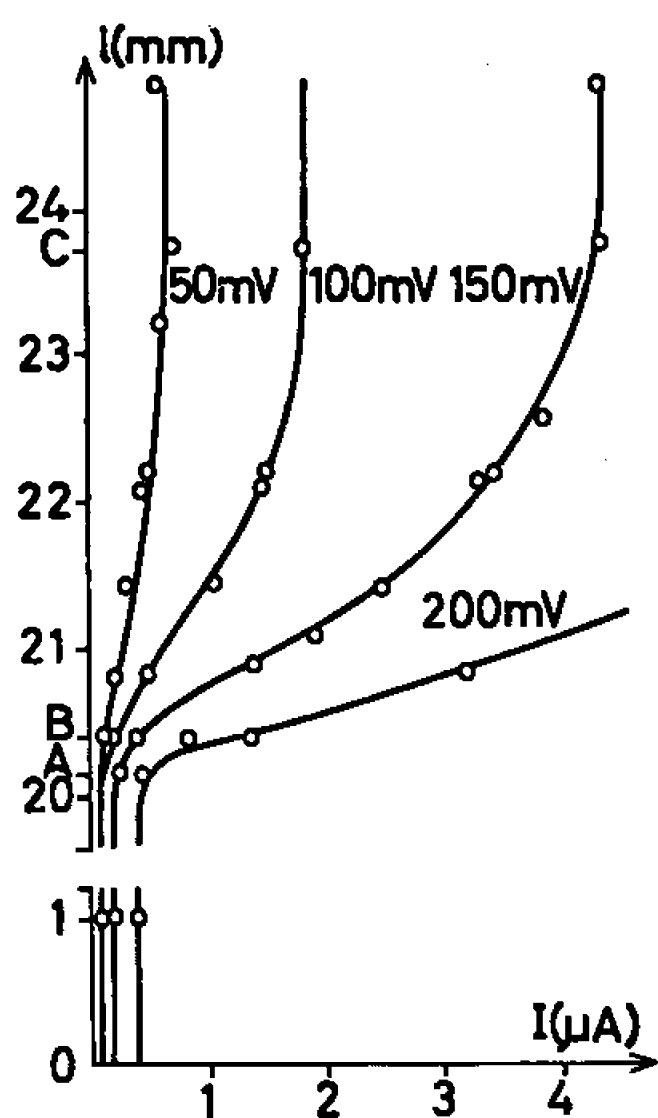


Fig. 1.

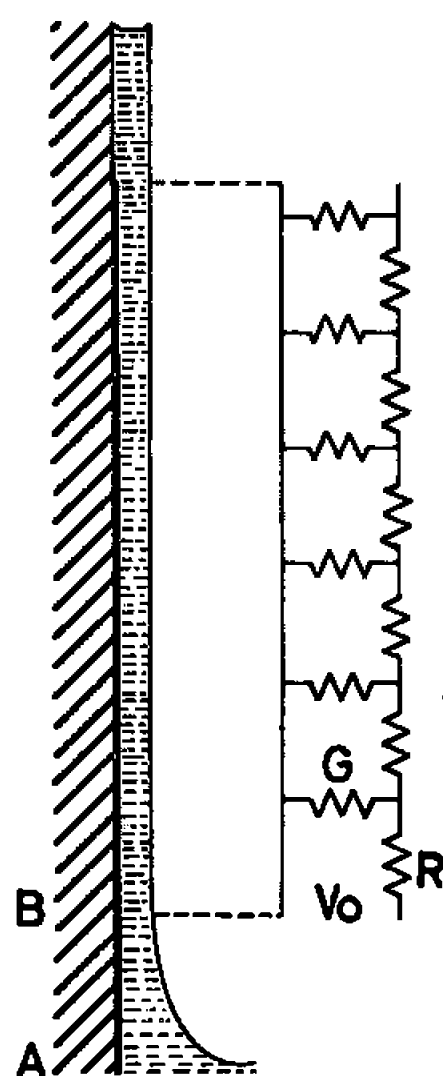


Fig. 2.

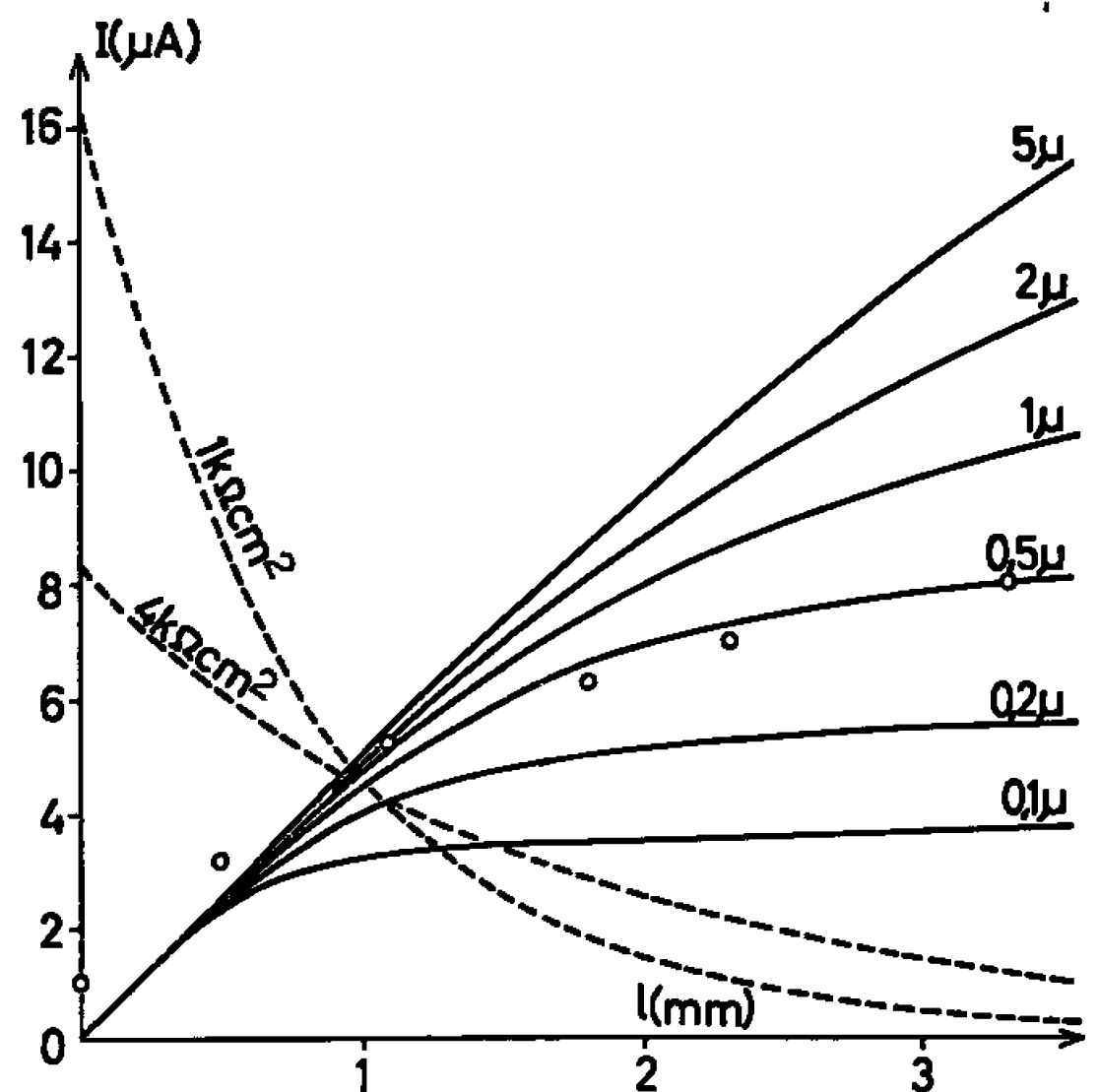


Fig. 3.

Fig. 1. — Courant global déterminé expérimentalement en fonction de la longueur de la partie métallisée.

Fig. 2. — Film de mouillage d'une électrode tubulaire à triple contact et son circuit électrique équivalent.

Fig. 3.

- Variation du courant global d'une ligne RG en fonction de sa longueur  $l$ .
- Points expérimentaux.
- Répartition du courant local en fonction de la résistance faradique.



tion  $R = \eta / \pi \Phi \delta$ . La perditance de la ligne caractérise la cinétique du processus faradique. Sa valeur par unité de longueur,  $G$ , est donnée par  $G = \pi \Phi / R_f$ .

Il s'agit, dans une première phase, pour rendre compte des résultats précités, de déterminer le courant global  $I$ , débité dans une ligne de longueur  $l$  variable, à paramètres uniquement ohmiques, uniformément distribués, lorsqu'à ses bornes est imposée une tension  $V_0$ . L'abscisse  $x = 0$  du début de la ligne est identifiée au point B défini précédemment sur l'électrode. Les équations caractéristiques de cette ligne avec comme conditions aux limites ( $x = 0 : V = V_0$ ;  $x = l : dV/dx = 0$ ), donnent après résolution (7) :

$$(1) \quad i(x) = V_0 \sqrt{\frac{G}{R}} \frac{\text{sh}[\sqrt{RG}(l-x)]}{\text{ch}(\sqrt{RG}l)}$$

qui donne, pour  $x = 0$  :

$$(2) \quad I = i_{x=0} = V_0 \sqrt{\frac{G}{R}} \text{th}(\sqrt{RG}l).$$

Comme  $G$  a été déterminé à partir des mesures de  $R_f$  sur une électrode tournante et que  $R$  dépend de l'épaisseur  $\delta$  du film d'électrolyte, il devient possible de calculer à partir de l'équation (2) point par point le réseau des courbes  $I = f(l)$ , chacune correspondant à une valeur arbitrairement choisie de  $\delta$ . Les courbes présentées sur la figure 3 ont été calculées pour des valeurs de  $\delta$  comprises entre 0,1 et 5  $\mu$ . Il apparaît qu'on obtient une coïncidence satisfaisante de la courbe expérimentale avec la courbe calculée pour une valeur de  $\delta$  peu différente de 0,5  $\mu$ .

Il est à noter qu'il est possible de déterminer à l'aide de l'équation (1) la distribution du courant à une électrode où la zone active intéresse la totalité de la couche de mouillage. En revanche, lorsque la zone réactionnelle n'occupe qu'une partie du film, l'électrode sera électriquement équivalente à une ligne du même type que celle qui vient d'être analysée, sa longueur étant toutefois infinie. En posant  $l \rightarrow \infty$  dans (1), on obtient

$$(3) \quad i(x) = V_0 \sqrt{\frac{G}{R}} \exp(-\sqrt{RG}x).$$

Il en résulte, dans les limites de la validité des hypothèses précédemment formulées que, quel que soit le caractère de la ligne (finie ou infinie), la distribution du courant pourra toujours être déterminée à l'aide des équations (1) ou (3). Or, les résultats obtenus montrent que les hypothèses simplificatrices nécessaires aux calculs de la distribution du champ existant à la surface d'une électrode à gaz paraissent justifiées dans le cas où la réaction intéresse principalement le film de mouillage. En particulier tout se passe comme si l'épaisseur du film pouvait être considérée comme constante et que la vitesse des processus d'interface soit indépendante du potentiel d'électrode dans le domaine étudié.



La distribution du courant dépend de l'activité du catalyseur utilisé. Si, pour la même géométrie d'électrode, le catalyseur est plus actif, la valeur du paramètre  $R_f$  est plus faible et la longueur de la zone électrochimiquement active se trouve considérablement réduite, bien que le courant global collecté soit plus élevé. Les courbes *a* et *b* représentées sur la figure 3 ont été calculées à titre d'exemple à partir de l'équation (3) (valable pour une ligne infinie) en prenant respectivement pour  $G$  les valeurs  $2,5 \cdot 10^{-4}$  et  $1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Il faut noter que la longueur de la zone réactionnelle, qui a été trouvée dans ces expériences égale à 3 mm, doit être considérée comme un cas d'exception, le catalyseur étant particulièrement inactif.

Les deux limites de la zone électrochimiquement active apparaissent ainsi comme étant fixées par deux groupes différents de paramètres. La limite supérieure (point de blocage C) dépend des valeurs des vitesses relatives d'une part aux processus interfaciaux, d'autre part au mode d'évacuation des charges. La limite inférieure de la zone réactionnelle, qui s'identifie approximativement avec le point B de raccordement apparent du ménisque à la paroi, est essentiellement déterminée (\*) par les caractéristiques locales d'apport des réactifs par diffusion et par la vitesse des processus interfaciaux.

Il paraît donc judicieux, pour étudier la distribution du courant à une électrode à triple contact, de ne pas tenter de résoudre le problème sous son aspect global, ce qui conduit toujours à des difficultés mathématiques quasi insurmontables, mais de définir les limites inférieure et supérieure de la zone réactionnelle suivant la méthode précitée.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) C. W. TOBIAS, R. NEWMANN, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 1183.

(2) F. G. WILL, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 145.

(3) A. BORUCKA, Communication présentée à la 13<sup>e</sup> Réunion du C. I. T. C. E., Rome, 1962.

(4) A. WINSEL, *Z. Elektrochem.*, 66, 1962, p. 287.

(5) F. A. POSEY, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 1174.

(6) M. BONNEMAY, G. BRONOËL et E. LEVART, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 727.

(7) O. DUPRÉ LA TOUR, Communication privée.

(8) M. BONNEMAY et coll., chap. 1-7 dans *Les piles à combustible*, Éd. Technip, Paris, 1965.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)



PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Formation de nuages d'atomes interstitiels autour des lacunes dans le fer* <sup>(1)</sup>. Note (\*) de MM. **JACQUES GOUZOU** et **JEAN-MARIE DORLOT**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la répartition des contraintes autour d'une lacune montre que les atomes interstitiels sont attirés par cette lacune comme ils le sont par une dislocation. L'étude de la loi de diffusion des atomes interstitiels vers la lacune conduit à une cinétique en  $t^{3/2}$ ,  $t$  étant le temps, alors qu'on a une loi en  $t^{2/3}$  dans le cas d'une dislocation.

Il est bien connu que l'état de contraintes existant dans le voisinage d'une dislocation dans le fer se traduit par l'existence de forces, attractives ou répulsives, sur les atomes étrangers qui se trouvent à proximité. Dans le cas des atomes interstitiels, dont la mobilité est grande, ces forces entraînent la formation de « nuages » dont l'étude a été faite par Cottrell et Bilby <sup>(2)</sup>. Comme la présence d'une lacune provoque également un champ de contraintes dans le réseau, il est raisonnable de s'attendre à ce que, exactement comme les dislocations, les lacunes entraînent la formation de nuages d'atomes interstitiels.

L'état de contraintes et de déformations auprès d'une lacune ne peut se décrire parfaitement par la théorie du milieu continu isotrope. Pour en obtenir une bonne représentation, il est nécessaire de tenir compte de la structure réticulaire, au moins dans le voisinage immédiat de la lacune. Différents auteurs ont calculé les contraintes dues à la présence d'un défaut ponctuel dans un réseau : Eshelby <sup>(3)</sup>, Kanzaki <sup>(4)</sup> et Hall <sup>(5)</sup>. Dans ce qui suit, nous utilisons une répartition de contraintes et de déformations calculée en milieu continu isotrope, mais nous admettons que les déformations dans le voisinage immédiat de la lacune sont celles calculées par Hall <sup>(5)</sup>.

En milieu continu isotrope, les sollicitations dues à une lacune présentent une symétrie sphérique et sont entièrement connues par le déplacement radial  $u_r$ , qui vaut d'après Van Bueren <sup>(6)</sup>,

$$(1) \quad u_r = \frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^2},$$

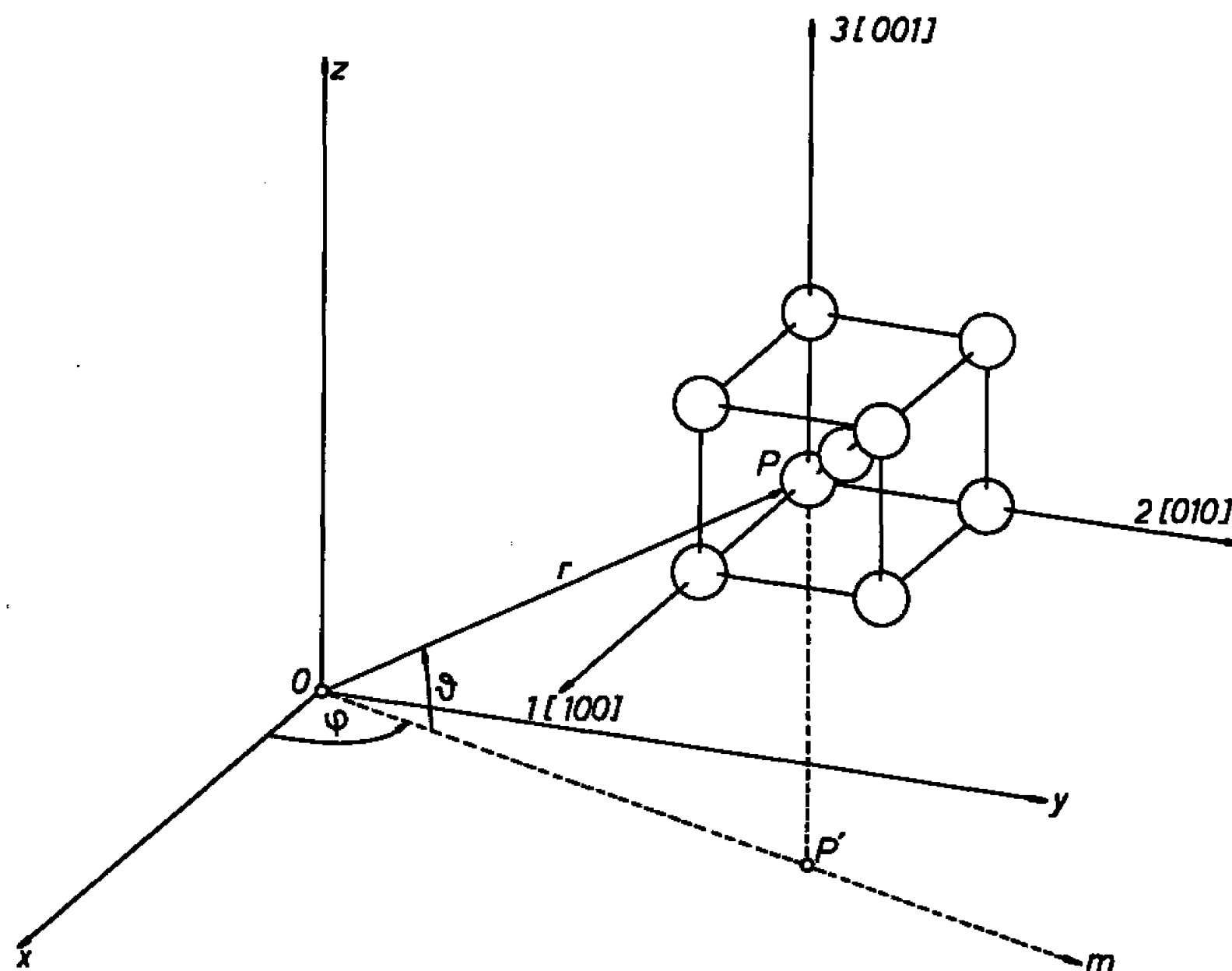
$g_0$  étant un paramètre lié à l'intensité de la sollicitation,  $G$  le module d'élasticité transversal,  $\nu$  le coefficient de Poisson, et  $r$  la distance qui sépare le point considéré de la lacune, dans un système de coordonnées polaires  $(r, \varphi, \theta)$ . Les déformations et les contraintes sont données par

$$(2) \quad \varepsilon_{rr} = -2 \varepsilon_{\varphi\varphi} = -2 \varepsilon_{\theta\theta} = -\frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3};$$

$$(3) \quad \sigma_{rr} = -2 \sigma_{\varphi\varphi} = -2 \sigma_{\theta\theta} = -\frac{g_0}{\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3}.$$



Le calcul de Hall (<sup>5</sup>), basé sur l'adoption d'un potentiel de Lennard-Jones et établi dans le cas particulier d'un réseau cubique à faces centrées, conduit à un déplacement réduit de  $-0,0039$  pour le plus proche voisin de l'atome absent. Pour adapter ce résultat au réseau cubique centré, nous le multiplions par un facteur de correction égal à  $(12/8)^{1/3}$ , soit  $1,145$ , pour tenir compte de ce que la déformation associée à une lacune doit être plus grande dans le réseau cubique centré, puisque chaque atome de ce réseau possède seulement 8 plus proches voisins, au lieu de 12 dans le réseau cubique à faces centrées. Tenant compte de cette correction et



Systèmes de coordonnées utilisés  
pour le calcul de l'énergie d'interaction entre une lacune et un atome interstitiel.

utilisant la relation (1) avec  $G = 8,28 \cdot 10^{11}$  dynes/cm<sup>2</sup> et  $\nu = 0,28$ , on obtient :

$$g_0 = -2,32 \cdot 10^{-12} \text{ ergs.}$$

Pour le calcul de l'énergie d'interaction entre la lacune et l'atome interstitiel, nous utilisons la méthode de calcul proposée par Cocharadt, Schoeck et Wiedersich (<sup>7</sup>), c'est-à-dire que nous admettons que l'atome interstitiel occupe un interstice octaédrique, conformément aux observations de Williamson et Smallman (<sup>8</sup>). Cette localisation de l'atome interstitiel correspond à une distorsion tétragonale du type observé dans la martensite. Cette distorsion se définit par les trois déformations  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  qui valent, par exemple, pour un atome de carbone situé sur un côté de cube d'orientation parallèle à l'axe 1 :

$$(4) \quad \varepsilon_1 = 0,38, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -0,026.$$

Nous utilisons les coordonnées schématisées par la figure. La lacune se situe en O, et P est le point où l'on s'impose de calculer l'énergie d'inter-



action. Le système d'axes 123 est orienté parallèlement aux directions [100], [010], [001], de même que le système d'axes  $Oxyz$ . La figure 1 définit également les coordonnées polaires  $(r, \varphi, \theta)$  : l'axe  $Om$  est obtenu en projetant  $OP$  sur  $Oxy$ ,  $\varphi$  est l'angle  $xOm$  et  $\theta$  est l'angle  $mOP$ . Avec ces coordonnées, on obtient l'énergie d'interaction  $U$

$$(5) \quad U = \frac{a^3 g_0}{2\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3} [\varepsilon_1 (2 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta - \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi \sin^2 \theta) \\ + \varepsilon_2 (2 \sin^2 \varphi \cos^2 \theta - \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi \sin^2 \theta) \\ + \varepsilon_3 (2 \sin^2 \theta - \cos^2 \theta)],$$

$a$  désignant le côté du cube. On sait que l'atome interstitiel peut se trouver sur l'un ou l'autre des trois axes 1, 2 ou 3. Pour une même valeur de  $(r, \varphi, \theta)$ , ces trois positions possibles ne correspondent pas à la même énergie d'interaction puisque les valeurs de  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$  diffèrent suivant l'axe sur lequel se situe l'atome interstitiel. En fait, les seules positions d'atomes interstitiels à prendre en considération sont celles qui correspondent, pour chaque groupe  $(r, \varphi, \theta)$ , à l'énergie d'interaction la plus faible. Ceci admis, on note que l'énergie d'interaction dépend des trois coordonnées  $(r, \varphi, \theta)$  et varie donc d'un point à un autre. Les atomes interstitiels se déplaceront donc, par diffusion, vers les emplacements pour lesquels l'énergie d'interaction sera la plus basse, et ces déplacements modifieront à la fois les trois coordonnées  $(r, \varphi, \theta)$ . Nous développons ici une solution simple, dans laquelle nous admettons que la variable  $r$  est la plus importante, les déplacements des atomes interstitiels suivant les coordonnées  $\varphi$  et  $\theta$  étant négligés en première approximation. Dans ce schéma simplifié, où les équipotentielles sont des sphères centrées sur la lacune, et où la diffusion des atomes interstitiels est purement radiale, l'énergie d'interaction est donnée par la relation

$$(6) \quad U = \frac{a^3 f g_0}{2\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3}.$$

La constante  $f$ , qui dépend de l'atome interstitiel et qui, dans le cas du carbone, vaut 0,438, s'obtient en intégrant la quantité entre crochets de la relation (5), dans un domaine angulaire  $(\varphi, \theta)$  convenablement choisi.

Partant de l'énergie d'interaction donnée par la relation (6), il est aisé de déterminer la loi de diffusion des atomes interstitiels vers la lacune, en utilisant la méthode de calcul mise au point par Cottrell et Bilby <sup>(2)</sup> pour la dislocation coin. Si l'on pose

$$(7) \quad A' = - \frac{3a^3 f g_0}{2\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu},$$

la vitesse de diffusion  $\nu$  de l'atome interstitiel vers la lacune est donnée par

$$(8) \quad \nu = - \frac{A'D}{kT} \frac{1}{r^4},$$



où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue. Si  $n_0$  représente la concentration en atomes interstitiels au temps origine ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ), ces atomes étant supposés répartis au hasard, le nombre d'atomes  $N(t)$  ayant rejoint la lacune à l'instant  $t$  est

$$(9) \quad N(t) = \frac{20\pi}{3} 5^{-\frac{2}{5}} n_0 \left( \frac{A'DT}{kT} \right)^{\frac{3}{5}}.$$

On obtient donc une loi en  $t^{3/5}$ , dont la forme est très proche de la loi en  $t^{2/3}$  obtenue par Cottrell et Bilby <sup>(2)</sup> pour la formation du nuage associé à une dislocation. Dans le vieillissement d'un alliage fer-carbone ou fer-azote préalablement déformé, contenant à la fois des dislocations et des lacunes engendrées par la déformation, les deux cinétiques en  $t^{2/3}$  et  $t^{3/5}$  existeront donc simultanément, et comme leurs exposants sont très voisins, on peut s'attendre à ce qu'il soit difficile de les séparer l'une de l'autre.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) Recherches exécutées sous les auspices de l'I. R. S. I. A.

(<sup>2</sup>) A. H. COTTRELL et B. A. BILBY, *Proc. Phys. Soc.*, 52 A, 1949, p. 49.

(<sup>3</sup>) J. D. ESHELBY, *Ann. Physik*, 1, 1958, p. 116.

(<sup>4</sup>) H. KANZAKI, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 24.

(<sup>5</sup>) G. L. HALL, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 210.

(<sup>6</sup>) H. G. VAN BUEREN, *Imperfections in crystals*, 1961, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.

(<sup>7</sup>) A. W. COCHARDT, G. SCHOECK et H. WIEDERSICH, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 533.

(<sup>8</sup>) G. K. WILLIAMSON et R. E. SMALLMAN, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 361.

(Centre National de Recherches métallurgiques,  
Abbaye du Val-Benoit, Liège, Belgique.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation d'époxyamines optiquement activées sur la cellulose et l'alcool polyvinylique : échangeurs d'ions asymétriques.*  
Note (\*) de M. ÉRIC SELEGNY, Mme JOVANKA HUGUET-LUZAÏC et M. YVES MERLE, présentée par M. Georges Champetier.

La fixation, sur la cellulose ou l'alcool polyvinylique, d'époxyamines provenant de la réaction d'épihalohydrines et des énantiomères de la désoxyéphédrine, procure de nouveaux polymères asymétriques. Ils sont utilisables comme échangeurs d'ions en fibre, papier ou film et présentent des propriétés sélectives en particulier vis-à-vis d'inverses optiques d'hydroxy-diacides.

On constate actuellement un accroissement d'intérêt pour les polymères et notamment des échangeurs d'ions optiquement actifs. Récemment Selegny et Lançon <sup>(1)</sup> ont réussi la première résolution complète par cette technique, de mélanges racémiques d'acides tartriques et maliques sur des polystyrènes aminés par la désoxyéphédrine <sup>(2)</sup>. Il nous a donc paru intéressant de reprendre des essais semblables en particulier avec la cellulose.

En effet, l'introduction de composés aminés non optiquement actifs dans la cellulose a été décrite par divers auteurs et la fixation d'époxyamines <sup>(3)</sup> a donné les meilleurs résultats, il en est de même avec l'alcool polyvinylique <sup>(4)</sup>, comme le prouvent une série d'études dues à G. Champetier et ses collaborateurs.

Les propriétés d'échange d'ions de tels dérivés aminés des polymères hydroxylés ont été étudiées théoriquement et expérimentalement par Selegny et Merle <sup>[(5), (6), (7)]</sup>.

Nous avons donc d'abord préparé des époxyamines asymétriques par l'action d'épihalohydrines sur les deux isomères optiques D et L de la désoxyéphédrine. Toutefois, l'adaptation simple des modes opératoires généraux <sup>(3)</sup> qui permettent d'isoler dans ce type d'obtention les époxyamines en milieu aqueux alcalin, n'ont conduit ici qu'à de très faibles rendements, révélant la forte réactivité et la fragilité de ces nouveaux produits. Mais les rendements sont nettement améliorés en préparant non pas les amines, mais les halohydrates stables.

Au sein de l'éther éthylique, de l'éther de pétrole, du dioxanne, de l'acétone et du xylène anhydres ces sels insolubles précipitent cristallisés. Les chlorhydrates et bromhydrates d'époxypropyldésoxyéphédrine sont obtenus avec des rendements respectivement de l'ordre de 30 et 45 %. Les rotations optiques molaires  $[M]$  de ces sels sont indépendantes de l'hydracide.

On obtient respectivement :

sels d'époxypropyle (—)-désoxyéphédrine :  $[M]_D^{25} - 71^{\circ},9$ ;

sels d'époxypropyle (+)-désoxyéphédrine :  $[M]_D^{25} + 59^{\circ},3$ ;



sels de (—)-désoxyéphédrine :  $[M]_D^{25} - 32^{\circ},3$ ;

sels de (+)-désoxyéphédrine :  $[M]_D^{25} + 31^{\circ},8$ .

Les sels d'époxyamines provenant respectivement de la D ou L-désoxyéphédrine ont des rotations molaires non symétriques par rapport à zéro et l'écart de ces rotations est en outre supérieur à celui qu'on observe avec les amines de départ; ceci pourrait peut-être s'expliquer par une synthèse asymétrique partielle avec les épihalohydrines racémiques.

*L'application directe des techniques d'amination* connues <sup>(3)</sup> essayées sur la cellulose, a conduit à des taux d'azote faibles et à des rendements en amine fixée négligeables. De *nouvelles investigations* ont montré que l'amination par mise en contact des sels d'époxyamine et de l'alcali-cellulose, en présence d'un diluant de l'époxyamine, donne de bons résultats. Les meilleurs taux d'amination et les meilleurs rendements (en amine fixée/amine mise en jeu) s'obtiennent en présence de xylène, après prémûrissement du milieu pendant 24 h à la température ambiante. L'excès de soude contenu dans l'alcali-polymère est utilisé en quasi-totalité pour libérer *in situ* de leurs sels, les époxyamines; on se ramène donc à l'addition de ces dernières sur la cellulose même, en milieu xylénique.

Des études cinétiques effectuées en faisant varier la température, le temps de réaction et la concentration d'époxyamine dans le xylène, montrent que le taux d'azote plafonne aux environs de 2 à 2,2 % aux températures inférieures à 120° (début de décomposition de la cellulose). Des aminations successives sur un même échantillon n'apportent guère d'amélioration.

Le meilleur rendement en amine fixée est obtenu, dans la zone supérieure des teneurs en azote, en utilisant des solutions d'époxyamines comprises entre 10 et 20 % dans le xylène. A part son efficacité dans le cas qui nous préoccupe ici, *l'avantage général de l'emploi d'un diluant* est évident dans tous les cas où l'on attache une importance à la consommation en époxyamine et encore plus quand celle-ci est un produit rare, car elle n'est jamais récupérable, les fractions non fixées subissant une polymérisation qui concurrence l'addition sur la cellulose.

Ainsi 4,5 g d'alcali-cellulose (provenant ici de linters de coton), 2,1 g de bromhydrate de D-(—)-époxypropyldésoxyéphédrine et 5,9 g de xylène ont été abandonnés, après malaxage convenable des réactifs (on obtient ainsi une solution d'époxyamine à 20 % dans le xylène), 24 h à la température ambiante, puis chauffés à 100° pendant 6 h. Le taux d'azote est de 2 % environ, ce qui correspond à l'amination d'un tiers des fonctions hydroxylées du polymère).

L'époxyamine préparée avec la L-(+)-désoxyéphédrine se fixe avec les mêmes résultats sur la cellulose.



Plusieurs gammes de dérivés aminés cellulosiques asymétriques ont été ainsi préparées, en faisant varier la nature et la forme physique de ceux-ci comme linters, coton et papier pour chromatographie.

Ces mêmes conditions se révèlent moins satisfaisantes pour l'alcool polyvinylique, le dérivé aminé n'a qu'un *taux d'azote* de 1,15 %.

Nous avons alors vérifié les deux propriétés essentielles de base : d'abord la non-racémisation des groupements fixés pendant la réaction d'amination ou spontanément, puis les propriétés échangeuses d'ions.

L'étude des rotations optiques d'une époxyamine convenablement isolée des mélanges réactionnels typiques pour nos animations où le polymère absent est remplacé par un excès de soude, rendant le milieu encore plus basique et racémisant, indiquent environ 15 % comme *limite supérieure* de racémisation, ce qui est bien satisfaisant.

Les celluloses aminées asymétriques soumises à des essais en tant qu'échangeurs d'anions, ont révélé d'excellentes propriétés de ce type. La capacité utilisable de 1 méquiv/g de ces résines est supérieure à celle des échangeurs cellulosiques courants ou commerciaux, moins spécifiques. Elles arrivent à un équilibre stable au bout de 6 h de contact. On retrouve tous les avantages que procure la structure fibreuse offrant une grande surface d'échange, des fonctions hydroxyles assurant une bonne perméabilité à l'eau ou à d'autres solvants, même lorsque l'échangeur comporte des fonctions actives peu ionisées.

De plus ces polymères à atome de carbone asymétrique non éloigné de l'azote échangeur, ont montré des affinités très différentes vis-à-vis d'énantiomorphes d'hydroxydiacides et l'ordre des affinités est en accord avec celui trouvé pour des échangeurs styréniques par Selegny et Lançon. En outre, les affinités s'inversent si l'asymétrie de l'amine utilisée pour la préparation s'inverse.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) E. SELEGNY, M<sup>me</sup> LANÇON et coll., Brevet français n° 21.042 (juin 1965) et *Comptes rendus*, à paraître.

(<sup>2</sup>) E. SELEGNY, ROUSSILLON, M<sup>me</sup> LANÇON et M. VERT, Communication à Rouen (juillet 1965), à paraître au *Bulletin de la Société chimique de France*.

(<sup>3</sup>) G. CHAMPETIER, G. MONTEGUDET et J. PETIT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1896.

(<sup>4</sup>) Y. MERLE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1425; *J. Rech. C.N.R.S.*, 51, 1960, p. 107.

(<sup>5</sup>) G. CHAMPETIER, E. SELEGNY-KELECSENYI, G. MONTEGUDET et J. PETIT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 269.

(<sup>6</sup>) E. SELEGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1290 et 1300.

(<sup>7</sup>) E. SELEGNY et Y. MERLE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 674; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1306.

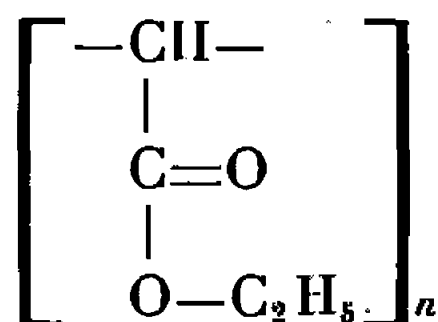
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,  
Faculté des Sciences de Rouen,  
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la réaction colorée des polyméthylène-carboxylates d'éthyle en milieu basique.* Note (\*) de M. JEAN-MARIE RIVOALEN, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyméthylénecarboxylates d'éthyle donnent instantanément une coloration jaune orangé en présence de bases. Ce phénomène est dû à la formation d'un carbanion, rendue possible par la présence d'une double liaison terminale.

Les polyméthylénecarboxylates d'éthyle de formule générale



ne semblent pas avoir fait l'objet de recherches quant à leurs propriétés d'hydrolyse tant en milieu basique qu'en milieu acide.

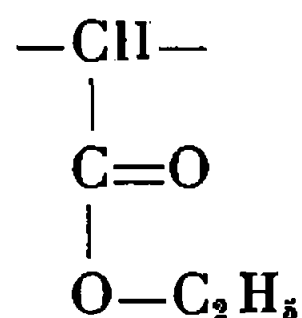
Ils ont été préparés suivant une méthode déjà décrite (1, 2, 3, 4). Traités par la potasse alcoolique, ils donnent lieu à l'apparition de trois phénomènes paraissant en contradiction avec leurs propriétés théoriques.

Dès l'addition de potasse alcoolique à la solution benzénique du polymère, il se développe une coloration jaune orangé intense rappelant celle des dicétones  $\alpha$ . Un spectre visible indique des maximums d'absorption à 374-376 m $\mu$ . et à 425-430 m $\mu$ .

La saponification demeure incomplète, quelles que soient les conditions de température de la réaction. Ainsi, l'indice de saponification calculé étant de 651, nous n'avons pas pu déterminer d'indice supérieur à 313.

La molécule du polyester se réticule au cours de la saponification. En effet le produit saponifié présente un insoluble dans tous les solvants. En outre la seule saponification partielle ne saurait expliquer la composition centésimale trouvée, composition centésimale qui semble montrer que les liaisons entre chaînes se feraient avec perte d'hydrogène.

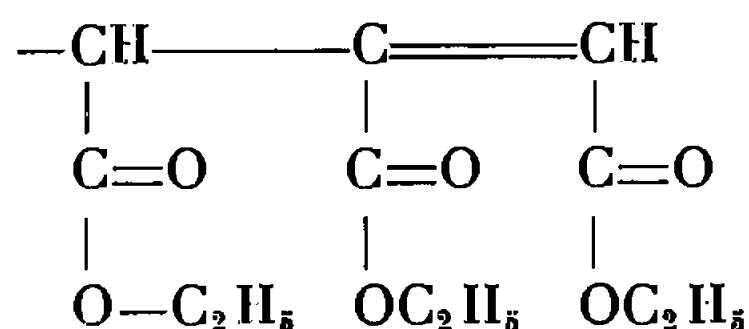
Nous avons donc recherché sur les molécules du polyester l'existence de motifs autres que



Cette macromolécule ne présente ni fonction acide, ni fonction carbonyle, ni groupement peroxydique. En revanche, elle présente un indice d'iode de 0,35. La présence de cette double liaison est imputable aux groupements



terminaux des macromolécules ayant la structure suivante :



Cette séquence terminale a une structure identique à celle de l'aconitate d'éthyle. Ce corps donne lieu aux mêmes anomalies que celles décrites plus haut lorsqu'il est traité par la potasse alcoolique.

Il se développe une coloration jaune orangé fugace dès l'introduction du réactif et le spectre visible des mélanges aconitate d'éthyle-potasse alcoolique révèle des maximums d'absorption à 374-376 mμ et à 425-430 mμ.

L'indice de saponification expérimental est inférieur à l'indice de saponification théorique.

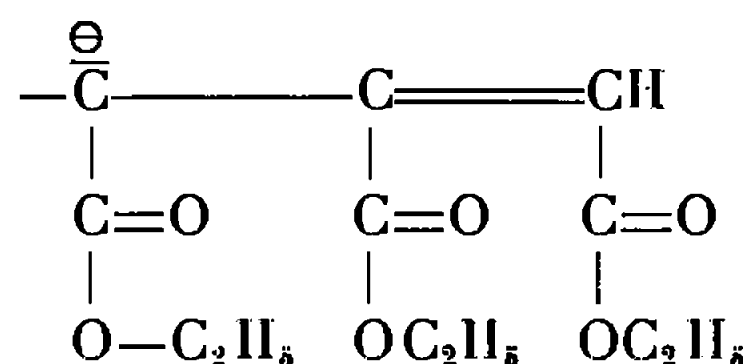
Un phénomène de coloration tout à fait identique, mais plus stable se produit par action du sodium sur l'aconitate d'éthyle en solution dans le benzène anhydre ou par action du diphenyl lithium sur l'aconitate d'éthyle en solution dans le tétrahydrofurane. En outre l'action du sodium en milieu benzénique anhydre se traduit par un dégagement simultané d'un volume d'hydrogène correspondant à 1 at-g pour 1 mol-g. d'aconitate d'éthyle.

Dans tous les milieux étudiés cette coloration est sensible à l'action du pH disparaissant en milieu acide pour réapparaître en milieu basique.

L'hydrogénation totale de l'aconitate d'éthyle fait disparaître sa double liaison pour donner du tricarballylate d'éthyle ne donnant plus cette réaction colorée immédiate avec la potasse.

Nous avons de même constaté que l'hydrogénation complète des polymères, facilement réalisable en présence de nickel Raney, donne des corps ne présentant plus la réaction colorée immédiate avec la potasse.

L'explication de cette coloration peut se donner facilement à la suite des expériences citées : il s'agit de la formation d'un carbanion, fortement stabilisé par résonance, ayant la structure suivante :



(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) H. B. DYKSTRA, U. S. Patent n° 1945307, 1934.

(2) H. STARKWEATHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1870.

(3) W. A. HOLMES-WALKER et K. E. WEALE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2295.

(4) J. M. RIVOALEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6425.



CHIMIE THÉORIQUE. — *Éléments pour l'étude de la structure électronique des composés soufrés*. Note (\*) de M<sup>mes</sup> HÉLÈNE BERTHOD et ALBERTE PULLMAN, présentée par M. Louis de Broglie.

Une étude récente <sup>(1)</sup> a permis d'évaluer la contribution des électrons  $\sigma$  à certaines propriétés physicochimiques des hétérocycles conjugués contenant des atomes d'azote et d'oxygène. Le procédé utilisé était une adaptation de la méthode semi-empirique de Del Re <sup>(2)</sup> de manière à tenir compte des électronégativités d'orbitales. La répartition des électrons  $\sigma$  ainsi obtenue était associée à une répartition des charges  $\pi$  calculées par la méthode de Hückel classique <sup>(3)</sup> dont les paramètres étaient choisis selon le même principe. Ce procédé a conduit, en particulier, à des valeurs théoriques des moments dipolaires en très bon accord avec les valeurs expérimentales pour un grand nombre de molécules conjuguées et a été utilisé pour la prédiction des moments encore inconnus de certaines bases nucléiques et de leurs analogues <sup>(4)</sup>, permettant ainsi l'évaluation des forces de Van der Waals-London dans des phénomènes d'association mettant en jeu ces composés [(<sup>1</sup>), (<sup>5</sup>)].

En vue, en particulier, d'une étude des analogues soufrés des bases nucléiques, nous avons étendu la détermination des paramètres  $\sigma$  et  $\pi$  aux molécules contenant un atome de soufre, d'une part dans le cas où sa contribution au système conjugué est d'un électron  $\pi$  (liaisons C=S), d'autre part pour les substances du type thiophénique où cette contribution implique le doublet de l'hétéro-atome.

A cette occasion, nous avons déterminé également les paramètres pour l'oxygène du type furannique (les oxygènes doublement liés ont été traités antérieurement).

Les relations linéaires précédemment obtenues <sup>(1)</sup> ont été utilisées pour déterminer les paramètres coulombiens  $\delta_\pi$  et  $\delta_\sigma^0$  en fonction des électronégativités d'orbitales calculées <sup>(6)</sup> pour les états de valence appropriés. Les paramètres  $\varepsilon_{\mu\nu}$  pour les électrons  $\sigma$  ont été fixés comme précédemment par ajustement sur des molécules-types qui sont notées d'un astérisque dans le tableau II. Les intégrales de résonance pour les électrons  $\pi$  satisfont les critères d'inégalité habituels <sup>(6)</sup>.

Le système de paramètres obtenus est résumé dans le tableau I. Le tableau II rassemble les valeurs calculées des moments dipolaires ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes lorsque celles-ci sont connues.

On constate que les moments calculés reproduisent, de façon très satisfaisante, les caractéristiques et l'évolution des moments connus expérimentalement. Il est particulièrement intéressant de comparer les composés à doubles liaisons C=S aux molécules oxygénées correspondantes. [Les



TABLEAU I.

Atome $\mu$ .	Paramètres $\sigma$ .			Paramètres $\pi$ .	
	$\delta_{\mu}^0$	Liaison $\mu\nu$ .	$\varepsilon_{\mu\nu}$	$\delta_{\mu}$	$\eta_{\mu\nu}$
S(S=) .....	0,18	C=S	0,7	0,35	1,4
S( $\diagdown$ S $\diagup$ ) .....	0,18	C—S	0,45	2	0,7
O( $\diagdown$ O $\diagup$ ) .....	0,60	C—O	1	2,1	0,7

TABLEAU II.

	$\mu_{\pi}$	$\mu_{\sigma}$	$\mu_{\text{tot}}$	$\mu_{\text{exp}}$
2-thiouracile* .....	3,28	0,88	4,04	4,21 <sup>(7)</sup>
4-thiouracile* .....	4,01	0,85	4,53	4,47 <sup>(7)</sup>
2.4-dithiouracile .....	3,94	0,84	4,59	4,67 <sup>(7)</sup>
Uracile .....	3,23	0,89	3,86	3,9 <sup>(8)</sup>
N-méthyl, 2-pyridthione .....	4,39	0,82	5,04	5,26 <sup>(9)</sup>
N-méthyl, 2-pyridone .....	3,40	0,88	4,04	4,04 <sup>(9)</sup>
Thioguanine .....	6,70	1,18	7,78	—
Guanine .....	5,68	1,19	6,82	—
Furanne .....	1,52	2,17	0,65	0,71 <sup>(10)</sup>
Benzofuranne .....	1,66	2,17	0,91	0,79 <sup>(10)</sup>
Dibenzofuranne .....	1,16	2,17	1,01	0,88 <sup>(10)</sup>
Thiophène .....	1,88	2,39	0,51	0,51 <sup>(10)</sup>
Benzothiophène .....	2,01	2,34	0,74	0,62 <sup>(10)</sup>
Dibenzothiophène .....	1,47	2,40	0,93	0,83 <sup>(10)</sup>

valeurs des moments obtenus précédemment <sup>(1)</sup> pour l'uracile, la N-méthyl-2 pyridone et la guanine sont reproduites à cette fin.] On constate que le remplacement d'un C=O par un C=S a pour résultat, dans toutes les substances étudiées, d'accroître le moment dipolaire, cet accroissement apparaissant comme essentiellement dû à l'augmentation du moment  $\pi$ , le moment  $\sigma$  étant peu affecté.

L'existence d'un tel accroissement du moment a été effectivement observée expérimentalement dans plusieurs cas de ce type [<sup>(1)</sup>, <sup>(9)</sup>, <sup>(11)</sup>] et a été attribuée [<sup>(9)</sup>, <sup>(11)</sup>] à l'accroissement de poids des formes  $\text{—N}^+\text{H}=\text{C}(\text{X}^-)$ , lorsque X passe de O à S. L'examen comparé de la répartition des charges nettes (tableau III) dans ces molécules indique que ce genre d'interprétation ne traduit pas entièrement le phénomène : en effet, si, dans certains cas, le soufre apparaît nettement plus chargé que l'oxygène qu'il remplace, l'accroissement de charge est très faible ou négligeable dans d'autres cas. En revanche, le groupe NH adjacent à la double liaison C=X apparaît dans toutes les molécules calculées, plus positivement chargé lorsque X = S que lorsque X = O. Dans le calcul, l'accroissement du moment  $\pi$  apparaît davantage dû à la grande longueur de la liaison C=S qu'à la plus grande dissymétrie des charges à ses extrémités. Signalons également que l'interprétation du moment élevé du 2-thio-uracile (par rapport à l'uracile) par un accroissement du moment du groupe carbo-



TABLEAU III.

	$Q_X^{(a)}$	CX.	$Q_{NH}$	Position.	$\sum_{Q_p} (NN, pp)^{(b)}$	$p_{K_n}^{(14)}$	p. h. o. o.	p. b. o. l.
2-pyridone . . . . .	-0,321	CO	+0,193	-	1,52	>11	0,484	0,667
2-pyridthione . . . . .	-0,347	CS	+0,213	-	1,88	9,97	0,419	0,642
Uracile . . . . .	-0,297	C <sub>2</sub> O	+0,162	N <sub>1</sub>	1,91	9,38	0,704	0,920
	-0,286	C <sub>4</sub> O	+0,118	N <sub>3</sub>	0,95	-	-	-
4-thiouracile . . . . .	-0,297	C <sub>2</sub> O	+0,166	N <sub>1</sub>	2,08	-	0,621	0,830
	-0,290	C <sub>4</sub> S	+0,132	N <sub>3</sub>	1,26	-	-	-
2-thiouracile . . . . .	-0,313	C <sub>2</sub> S	+0,178	N <sub>1</sub>	2,27	7,74	0,676	0,915
	-0,286	C <sub>4</sub> O	+0,134	N <sub>3</sub>	1,32	-	-	-
2.4-dithiouracile . . . . .	-0,312	C <sub>2</sub> S	+0,182	N <sub>1</sub>	2,45	6,46	0,609	0,828
	-0,289	C <sub>4</sub> S	+0,148	N <sub>3</sub>	1,63	-	-	-
Guanine . . . . .	-0,306	CO	+0,183	N <sub>1</sub>	1,38	9,32	0,360	0,811
Thioguanine . . . . .	-0,328	CS	+0,201	N <sub>1</sub>	1,74	-	0,330	0,806

(a) Q est la charge nette en électrons  $\pi$ .(b) Valeurs relatives des  $p_K$  théoriques (12).

nyle (11) consécutif à l'accroissement de poids de formes résonantes à oxygène négatif, est également en contradiction avec le résultat du calcul qui indique la même polarité de la liaison C=O dans les deux molécules.

Les résultats du présent calcul peuvent être utilisés également pour l'interprétation des variations des  $p_K$  acides des azotes porteurs d'hydrogène : les 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> colonnes du tableau III donnent les  $p_K$  théoriques et expérimentaux des molécules considérées. On constate un accord très satisfaisant à condition de considérer séparément les substances à un cycle et les substances à deux cycles. L'interprétation de la basicité est plus délicate dans la mesure où il s'agit de comparer deux atomes différents comme l'oxygène et le soufre, la constante intervenant dans l'expression de la basicité théorique (13) (constante qui varie comme le potentiel d'ionisation de la paire libre sur l'atome) n'étant pas *a priori* le même pour les deux atomes. Signalons toutefois que l'interprétation des moments dipolaires nous a conduites à admettre une hybridation trigonale sur le soufre alors que l'oxygène d'un carbonyle apparaît très peu hybridé (1). Dans ce cas, la constante est sensiblement la même et la basicité varie comme  $\sum_p Q_p (dd, pp)^{(13)}$ . Ce terme vaut + 2,66 dans la N-méthyl-2 pyridone et 1,54 seulement dans la N-méthyl-2 pyridthione en accord avec l'ordre des basicités observées (9).

Les dernières colonnes du tableau III indiquent les valeurs de la plus haute orbitale occupée (p. h. o. o.) et de la plus basse orbitale libre (p. b. o. l.) du système  $\pi$  des molécules étudiées. On constate que les deux orbitales se rapprochent de l'origine dans les composés thio, ce qui correspond à la fois à un plus grand pouvoir donneur et à un plus grand pouvoir accepteur que pour les composés oxo correspondants.



- (\*) Séance du 8 décembre 1965.
- (<sup>1</sup>) H. BERTHOD et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 942.
- (<sup>2</sup>) G. DEL RE, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4031.
- (<sup>3</sup>) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley Interscience, New York, 1963.
- (<sup>4</sup>) B. PULLMAN, P. CLAVERIE et J. CAILLET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5387.
- (<sup>5</sup>) B. PULLMAN, P. CLAVERIE et J. CAILLET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5915.
- (<sup>6</sup>) J. HINZE, M. A. WHITEHEAD et H. H. JAFFÉ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 148.
- (<sup>7</sup>) W. C. SCHNEIDER et I. F. HALVERSTADT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2626.
- (<sup>8</sup>) H. DE VOE et J. TINOCO Jr, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 500.
- (<sup>9</sup>) M. H. KRACKOV, C. M. LEE et H. G. MAUTNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 892.
- (<sup>10</sup>) A. L. MC CLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
- (<sup>11</sup>) H. G. MAUTNER et W. D. KUMLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 97.
- (<sup>12</sup>) T. NAKAJIMA et B. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 663.
- (<sup>13</sup>) T. NAKAJIMA et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 793.
- (<sup>14</sup>) A. R. KATRIZKY, *Physical Methods in heterocyclic chemistry*, Academic Press, New York et Londres, vol. 1, 1963.

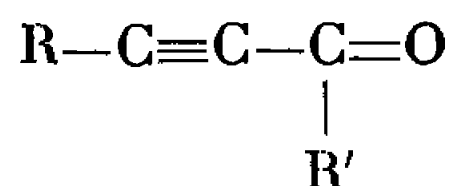
(Institut de Biologie,  
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la structure électronique (méthode L. C. A. O.) de quelques types de composés carbonylés  $\alpha$ -acétyléniques aliphatiques.*  
Note (\*) de M<sup>me</sup> PAULE CASTAN et M. JEAN-FRANÇOIS LABARRE, présentée par M. Paul Pascal.

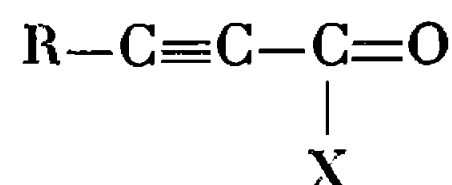
La recherche de relations simples entre l'effet magnétooptique de la conjugaison (<sup>1</sup>) et les paramètres habituellement utilisés en Chimie théorique pour caractériser la délocalisation des électrons  $\pi$  nous a conduit, depuis plusieurs années, au calcul de la structure électronique d'un certain nombre de motifs conjugués aliphatiques au moyen de la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques dans l'hypothèse du recouvrement nul (<sup>2</sup>).

Les composés auxquels nous nous sommes intéressé à l'origine étaient ceux dans lesquels les substituants greffés sur le motif conjugué étaient des atomes d'hydrogène ou des groupements alcoyliques. Nous avons pu montrer en effet que la présence de tels ligands ne modifiait que de manière non significative les caractéristiques électroniques obtenues en appliquant la méthode L. C. A. O. au motif seul (<sup>3</sup>) : ce résultat est d'ailleurs en accord avec un théorème démontré par Julg (<sup>4</sup>). Cette constatation nous a permis de calculer la structure électronique des cétones  $\alpha$ -acétyléniques,



en négligeant les perturbations dues aux groupements alcoyliques R et R' (<sup>5</sup>).

La publication récente d'un ensemble de paramètres permettant de connaître les perturbations causées par la greffe d'un substituant X quelconque sur un carbone  $\text{C}_{sp^2}$  d'un motif conjugué (<sup>6</sup>) nous a permis d'étendre notre étude au cas d'édifices du type



dans lesquels X est un atome de chlore (chlorures d'acide), un groupement OH (acides) ou un groupement  $\text{NH}_2$  (amides).

Ces paramètres de perturbation, obtenus par la théorie du champ moléculaire « self-consistent », rendent compte essentiellement de la perturbation du nuage électronique  $\pi$  du motif  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$  par suite d'une conjugaison des paires libres de X avec les électrons  $\pi$  de ce motif.



TABLEAU I.

Composé.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{34}$	$\beta_{35}$
$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}=\overset{4}{\text{O}}\dots \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 2\beta$	$1,4\beta$	$0,65\beta$	$1,1\beta$	$0,6\beta$
$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}=\overset{4}{\text{O}}\dots \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha + 0,3\beta$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 1,7\beta$	$1,4\beta$	$0,63\beta$	$1,1\beta$	$0,6\beta$
$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}=\overset{4}{\text{O}}\dots \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha + 0,3\beta$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 1,4\beta$	$1,4\beta$	$0,63\beta$	$1,1\beta$	$1,3\beta$

On trouvera dans le tableau I les paramètres que nous avons adoptés pour l'écriture des déterminants séculaires; l'intégrale coulombienne du carbone  $C_{sp^2}$  qui porte X a été modifiée en tenant compte de l'électro-négativité de ce dernier et il en a été de même de l'intégrale d'échange de la liaison  $C_{sp^2}-C_{sp}$  que nous avons perturbée selon un procédé classique<sup>(7)</sup>.

TABLEAU II.

Composé.	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$p_{12}$	$p_{23}$	$p_{34}$	$p_{35}$
$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\overset{4}{\text{O}}\dots \\   \\ \text{R} \end{array}$	0,963	1,003	0,791	1,242	-	1,968	0,247	0,942	-
$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}=\overset{4}{\text{O}}\dots \\   \\ \text{OH} \end{array}$	0,959	1,002	0,853	1,243	1,943	1,927	0,262	0,914	0,254
$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}=\overset{4}{\text{O}}\dots \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	0,961	1,003	0,817	1,290	1,929	1,933	0,251	0,901	0,288
$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}=\overset{4}{\text{O}}\dots \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0,961	1,005	0,809	1,541	1,676	1,950	0,217	0,728	0,616

Le tableau II rassemble les valeurs des charges électroniques ( $q_r$ ) et des indices de liaison  $\pi$  ( $p_{rs}$ ) auxquelles le calcul nous a conduit. Nous avons rappelé en tête de ce tableau les résultats que nous avons antérieurement obtenus dans le cas des cétones  $\alpha$ -acétyléniques ( $X=R$ )<sup>(8)</sup>.

*Discussion des résultats.* — Nous pouvons constater, à l'examen du tableau II, que la conjugaison entre les doublets libres de X et les électrons  $\pi$  du motif conjugué est loin d'être négligeable : l'indice de la liaison C—X est du même ordre de grandeur que celui de la liaison  $C_{sp^2}-C_{sp}$  dans le cas des acides et des chlorures d'acide et atteint sensiblement une valeur triple dans le cas des amides. Ce résultat est dû à la valeur



particulièrement élevée de  $\beta_{C-N}$ , valeur qui rend compte de la grande aptitude à la délocalisation du doublet libre de l'azote lorsque cet atome intervient dans un système conjugué.

Il semble toutefois que la méthode L. C. A. O. surestime dans le cas présent l'effet de cette conjugaison puisque  $q_N$  (1,676) est sensiblement inférieur à la valeur obtenue par Julg et Carles dans le cas de la formamide (1,870) (\*). L'emploi des intégrales coulombienne ( $h_N = 1,20$ ) et d'échange ( $k_{C-N} = 1,0$ ) Pariser-Parr calculées par la méthode de Peradejordi (") conduit à une valeur de  $q_N$  légèrement plus élevée que celle rapportée dans le tableau II (1,774).

Par contre, la valeur obtenue pour la charge portée par l'oxygène du groupement OH dans les acides étudiés (1,94) est presque identique à celle (1,96) obtenue par Julg et Bonnet dans les éthers vinyliques (10).

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.

(2) Cf. en particulier : J.-F. LABARRE, *Ann. Chim.*, 8, n° 13, 1963, p. 45; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579; J.-F. LABARRE, A. TURPIN et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2173; J.-F. LABARRE et R. ALBAREDE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1765.

(3) A. JULG et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.

(4) A. JULG, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 293.

(5) P. CASTAN et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1715.

(6) Référence (1), p. 120.

(7) A. JULG et C. FOURNON, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 597.

(8) A. JULG et P. CARLES, *Theor. Chim. Acta*, 1, 1963, p. 140.

(9) F. PERADEJORDI, *Cah. Phys.*, 17, 1963, p. 393; cf. F. CORRE et S. ODIOT, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1202.

(10) A. JULG et M. BONNET, *Theor. Chim. Acta*, 1, 1962, p. 1.

(Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Mécanisme de la sulfuration d'oxydes métalliques par le gaz sulfhydrique*. Note (\*) de MM. **PIERRE BARRET**, **JEAN-CLAUDE COLSON** et M<sup>me</sup> **DEXISE DELAFOSSE**, présentée par M. Georges Champetier.

L'extension de la théorie de Wagner au problème de la sulfuration d'un oxyde métallique permet de montrer qu'un processus de diffusion ionique est susceptible de rendre compte de la loi de forme parabolique observée expérimentalement pour la marche de la réaction.

Nous avons établi antérieurement [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] que l'oxyde de nickel NiO et l'oxyde de cobalt CoO se transforment respectivement, sous l'action du gaz sulfhydrique, en les sulfures NiS et Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> et que la marche de ces réactions s'exprime en fonction du temps par une loi analogue à la loi parabolique ordinaire d'oxydation des métaux transformée dans un système à symétrie sphérique. En nous appuyant sur les valeurs relativement élevées des énergies d'activation de diffusion, 19,6 et 22,4 kcal, nous avons émis l'hypothèse que le processus régulateur était la diffusion, dans la couche de sulfure protectrice, des ions S<sup>2-</sup> et O<sup>2-</sup>, les ions métalliques n'étant supposés se déplacer qu'à courte distance sans diffuser (<sup>1</sup>).

Une analyse plus approfondie de la question nous permet maintenant de proposer un mécanisme n'excluant pas la migration des ions S<sup>2-</sup> et O<sup>2-</sup>, mais prévoyant aussi la diffusion simultanée des ions métalliques. Pour établir ce mécanisme, nous avons adapté à notre problème les méthodes de raisonnement et les procédés de calcul de la théorie de Wagner (<sup>3</sup>) qui s'applique à l'attaque d'un métal par un réactif métalloïdique alors que, dans notre cas, il s'agit de l'attaque d'un oxyde métallique par un réactif donneur d'ions métalloïdiques.

Il convient alors de déterminer les conditions auxquelles le système doit satisfaire pour permettre la diffusion simultanée à travers la couche de sulfure protectrice, d'une part des ions S<sup>2-</sup> et, d'autre part, des ions M<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup> constituant l'oxyde. Nous désignerons par les indices 0, 1, 2 et 3 les paramètres relatifs respectivement aux ions métalliques M<sup>2+</sup>, aux ions S<sup>2-</sup>, aux ions O<sup>2-</sup> et aux électrons libres (du fait des propriétés semi-conductrices de la couche de sulfure). En raisonnant sur une lame à faces parallèles A et B (*figure*) les caractéristiques du système sont les suivantes :

1° En régime stationnaire, les scalaires des gradients de potentiel chimique des différents ions et des électrons à chaque niveau  $x$  sont

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial x}, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial x}, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mu_3}{\partial x},$$

le sens positif étant pris vers l'extérieur de la couche de sulfure BA.

2° La couche d'oxyde MO n'est pas le siège d'une migration d'ions en régime permanent vers ses deux faces BC du fait que la face C est

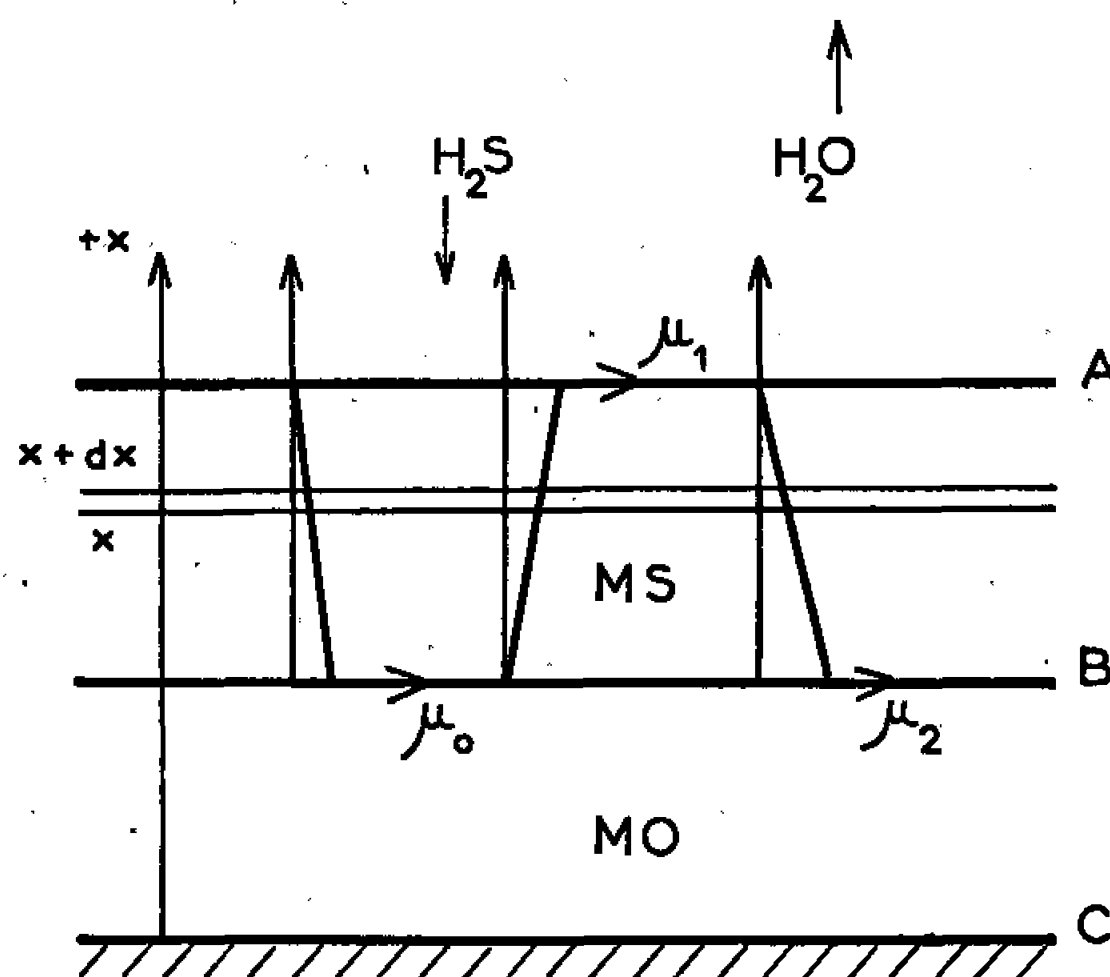


supposée imperméable. La couche d'oxyde MO doit être considérée comme une couche donneuse d'ions métalliques et d'ions oxygène par réaction interfaciale en B.

3° Dans la phase homogène limitée par A et B, la concentration des ions oxygène et des électrons est négligeable vis-à-vis de celle des ions constitutifs de la couche de sulfure MS. En supposant la composition de celle-ci comme pratiquement stœchiométrique, la relation de Gibbs-Duhem impose

$$(1) \quad d\mu_0 + d\mu_1 = 0.$$

4° Les ions  $O^{--}$  ne s'accumulent pas pour des raisons d'électroneutralité dans la couche d'oxyde MO restante au temps  $t$ , ce qui implique que



chaque fois que la couche de sulfure s'accroît d'un équivalent-gramme de MS, un équivalent-gramme d'oxygène soit éliminé. En d'autres termes, le débit global en valeur absolue des ions  $M^{++}$  et  $S^{--}$  à travers une surface plane équipotentielle de niveau  $x$  doit rester égal au débit des ions  $O^{--}$ , ce que traduit la relation exprimée en équivalents-grammes :

$$(2) \quad \frac{dQ_0}{dt} - \frac{dQ_1}{dt} = \frac{dQ_2}{dt}.$$

5° On admet que les réactions interfaciales en A et B sont très rapides par rapport à la vitesse de diffusion ionique, c'est-à-dire que les conditions d'équilibre interfacial sont pratiquement réalisées.

6° Les ions  $O^{--}$  participent à la conductivité électrique de la couche de sulfure, dans les conditions de l'état stationnaire puisqu'ils transportent des charges électriques négatives, la nullité du courant électrique total s'exprimant par la relation

$$(3) \quad \frac{dQ_0}{dt} - \frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} - \frac{dQ_3}{dt} = 0.$$



Il convient de remarquer en rapprochant les relations (1) et (2) que la condition admise pour éviter l'accumulation de l'oxygène dans la phase MO implique la nullité du débit électronique :

$$(4) \quad \frac{dQ_3}{dt} = 0.$$

Les expressions des débits ioniques ( $M^{++}$  et  $S^{--}$ ) et électronique sous l'influence simultanée des gradients de potentiel chimique et du champ électrique  $H$  sont tirées de la théorie de Wagner (<sup>3</sup>). En désignant par  $\chi_2$  la conductivité partielle due à la contribution des ions oxygène en régime permanent, le débit des ions  $O^{--}$  à travers la surface équipotentielle  $s$ , est donné en équivalents-grammes par une expression analogue

$$(5) \quad \frac{dQ_2}{dt} = \chi_2 s \left( -\frac{1}{2F^2} \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \frac{H}{F} \right).$$

La valeur du champ  $H$  est tirée de la condition de nullité du courant électrique (2) et les expressions des différents débits en équivalents sont alors obtenues en introduisant le potentiel chimique du soufre considéré comme constituant global électriquement neutre, au moyen de la relation d'équilibre de dissociation :

$$\mu_s = \mu_1 - 2\mu_2$$

$$(6) \quad \frac{dQ_0}{dt} = \frac{\chi_0 s}{2F^2} \left[ t_3 \frac{\partial \mu_s}{\partial x} - (t_1 + t_3) \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial x} + \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right) - t_2 \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial x} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right) \right];$$

$$(7) \quad \frac{dQ_1}{dt} = -\frac{\chi_1 s}{2F^2} \left[ t_3 \frac{\partial \mu_s}{\partial x} + t_2 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right) \right];$$

$$(8) \quad \frac{dQ_2}{dt} = -\frac{\chi_2 s}{2F^2} \left[ t_3 \frac{\partial \mu_s}{\partial x} + t_0 \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial x} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right) + (t_1 + t_3) \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right) \right].$$

La relation de Gibbs-Duhem (1) entraîne la nullité de  $\partial \mu_0 / \partial x + \partial \mu_1 / \partial x$ , de sorte que le débit total des ions contribuant à la formation de la couche MS, c'est-à-dire le débit total des ions métalliques et des ions soufre, à l'exclusion des ions oxygène qui ne font que traverser la couche de MS en formation sans s'y accumuler est

$$(9) \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_0}{dt} - \frac{dQ_1}{dt} = \frac{\chi s t_3}{2F^2} \left[ (t_0 + t_1) \frac{\partial \mu_s}{\partial x} - t_2 (t_0 + t_1) \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial x} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right) \right],$$

$\chi$  est la conductivité totale et  $t_i$  les nombres de transport tels que  $t_i = \chi_i / \chi$ .

En posant

$$(10) \quad u = \frac{\partial \mu_0}{\partial x} + \frac{\partial \mu_2}{\partial x},$$

on tire de (2) la condition à laquelle doit satisfaire  $u$

$$(11) \quad u = -\frac{\partial \mu_s}{\partial x} \frac{t_0 + t_1 + t_2}{t_2}.$$



et en reportant cette valeur dans l'expression de  $dQ/dt$  (9), il vient

$$(12) \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{\chi s}{2\mathcal{F}^2} (t_0 + t_1) \frac{\partial \mu_s}{\partial x}.$$

Le sens physique de cette condition apparaît si l'on tient compte des relations d'équilibre d'ionisation :

$$(13) \quad \mu_{0,x} = \mu_2 - 2\mu_3, \quad \mu_M = \mu_0 + 2\mu_3, \quad \mu_S = \mu_1 - 2\mu_3.$$

La relation (12) devient

$$(14) \quad t_2 \frac{\partial \mu_{0,x}}{\partial x} = - (t_0 + t_1) \frac{\partial \mu_s}{\partial x}.$$

Si cette condition (14) peut se réaliser, le mécanisme de diffusion ionique que nous avons envisagé est alors possible. La vitesse de sulfuration peut s'exprimer par une expression telle que

$$(15) \quad \frac{1}{s} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{e} \int_{\mu_{S(A)}}^{\mu_{S(B)}} \frac{\chi (t_0 + t_1)}{2\mathcal{F}^2} d\mu_s.$$

Nous retrouvons la loi parabolique ordinaire avec comme constante rationnelle de diffusion en  $\text{equiv.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$  l'expression sous le signe somme dans (15) ( $e$ , épaisseur de la couche).

Les conductivités diffusionnelles du métal et des métalloïdes se trouvent explicitées en fonction des propriétés électriques :

$$D'_M = \frac{\chi_0}{2\mathcal{F}^2}, \quad D'_S = \frac{\chi_1}{2\mathcal{F}^2}, \quad D'_{0,x} = \frac{\chi_2}{2\mathcal{F}^2}.$$

On obtient naturellement les mêmes résultats en partant de la condition  $dQ_3/dt = 0$ .

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) J. C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1807.

(<sup>2</sup>) J. C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3397.

(<sup>3</sup>) C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, B, 21, 1933, p. 25-42.

(Laboratoire de Chimie générale,  
6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse par radioactivation du titane dans l'aluminium au moyen de la réaction  $^{48}\text{Ti} (p, n) ^{48}\text{V}^*$ . Note (\*) de MM. EMILE SCHWEIKERT et PHILIPPE ALBERT, présentée par M. Georges Chaudron.*

Déjà en 1953, Ph. Albert, P. Sue et G. Chaudron (1) ont décrit le dosage du carbone dans les métaux de haute pureté, et notamment dans le fer, au moyen d'une radioactivation par deutons. Les résultats de ces travaux effectués au cyclotron du Collège de France, étaient cependant limités par les possibilités de l'appareil, tant au point de vue de l'énergie des deutons, qu'au point de vue de l'intensité du faisceau. Plus récemment, nous avons pu disposer d'un cyclotron délivrant un faisceau de protons d'énergie variable entre 3 et 30 MeV et d'une intensité de courant pouvant atteindre plusieurs dizaines de microampères (2). Ces possibilités d'irradiation nous permettent de proposer une nouvelle méthode de dosage très sensible du titane dans l'aluminium par irradiation dans les protons.

Ce dosage présente un intérêt tout particulier pour le contrôle de l'élaboration de l'aluminium de haute pureté et l'étude de l'influence des impuretés sur les propriétés de ce métal. En effet, le titane est une impureté reconnue de l'aluminium industriel et son élimination par la méthode de la « zone fondue » risque d'être difficile puisque cette impureté migre vers la tête des lingots (3).

Les deux radioisotopes créés par les réactions  $(p, n)$  sont le  $^{47}\text{V}^*$  ( $\beta^+$ ,  $T = 32$  mn) et le  $^{48}\text{V}^*$  ( $\beta^+$ ,  $E_\gamma : 0,99$  et  $1,2$  MeV,  $T = 16$  jours).

L'activation par irradiation dans les protons n'est pas uniforme dans toute l'épaisseur d'un échantillon massif. Pour étalonner le dosage il est donc nécessaire de connaître la répartition de l'activité dans l'épaisseur de l'aluminium.

Pour déterminer la « courbe d'activation » (4) du titane par la réaction  $^{48}\text{Ti} (p, n) ^{48}\text{V}^*$ , nous avons irradié dans un faisceau de protons de 16,5 MeV des empilements de feuilles minces de titane pur intercalées entre des feuilles d'aluminium.

Pour tracer cette « courbe d'activation » on porte en ordonnées les activités spécifiques de chaque feuille de titane et en abscisses la position, repérée en microns, de chaque feuille de titane supposée insérée dans un échantillon d'aluminium massif. L'origine des abscisses est la face irradiée de l'échantillon. Chaque feuille de titane est représentée par un trait dont la longueur correspond à l'épaisseur d'aluminium qui absorbe la même fraction de l'énergie des protons que cette feuille mince de titane (fig. 1).

On a indiqué sur la courbe les énergies des protons en différents points caractéristiques. Cette courbe nous donne l'activité du vanadium 48 créé par irradiation du titane en solution diluée dans l'aluminium pour chaque tranche d'épaisseur très fine d'un échantillon bombardé par des protons de 16,5 MeV. En mesurant la surface délimitée par cette courbe on peut déterminer l'épaisseur d'échantillon qui correspondrait à une activation



uniforme du titane et égale à l'activation spécifique à 16,5 MeV (énergie d'entrée). Cette valeur, appelée par Engelmann <sup>(1)</sup> « épaisseur équivalente » est de  $1137 \mu \pm 3 \%$ .

Pour effectuer le dosage, on irradie, dans un faisceau de protons de 16,5 MeV un échantillon d'aluminium de 2 mm d'épaisseur environ devant lequel on place une mince feuille de titane. Pour éviter que des

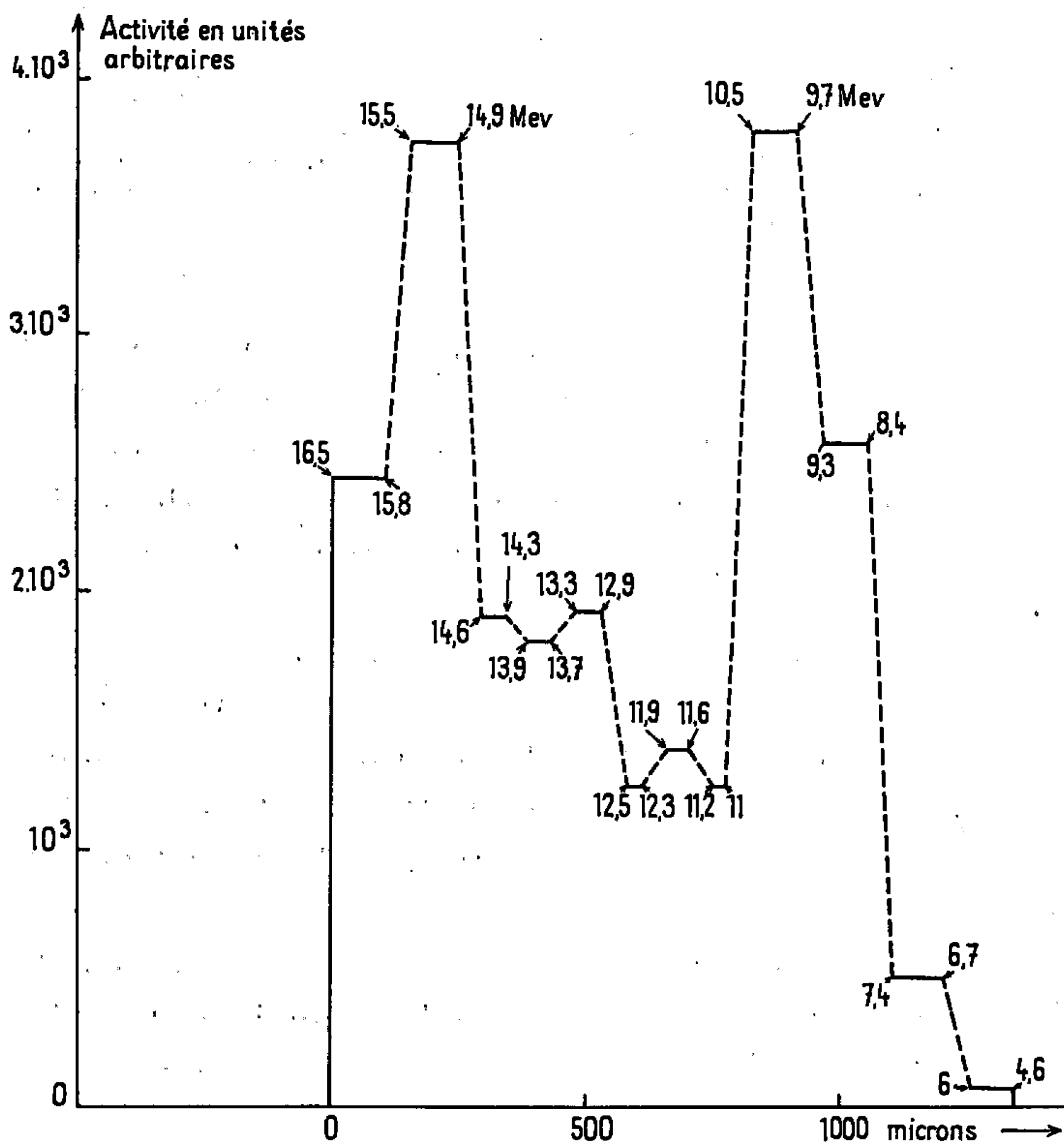


Fig. 1. — Courbe d'activation du titane  $^{48}\text{Ti} (p, n)^{48}\text{V}^*$  dans l'aluminium.

Épaisseur équivalente à 16,5 MeV = :  $1137 \mu \pm 3 \%$ .

atomes de  $^{48}\text{V}^*$  libérés par effet de recul (dû à la réaction nucléaire) puissent diffuser dans l'échantillon d'aluminium, on place entre l'étalon et l'échantillon une mince feuille d'aluminium ( $50 \mu$ ). Par ailleurs, l'échantillon est découpé après l'irradiation pour éviter toute influence de pollution (fig. 2). On compare la radioactivité du  $^{48}\text{V}^*$  extrait de l'aluminium irradié et celle de l'étalon de titane. Pour mesurer la concentration de titane dans l'aluminium on effectue les calculs suivants :

$$\text{Concentration p. p. m.} = \frac{N_{\text{Al}}}{N_{\text{Ti}}} \frac{1}{e \rho S},$$



$N_{Al}$ , activité en  $^{48}V^*$  dans l'échantillon d'aluminium;

$N_{Ti}$ , activité spécifique moyenne en  $^{48}V^*$  dans l'étalon titane (irradié entre 16,5 et 15,7 MeV);

$\rho$ , masse spécifique de l'aluminium;

$S$ , surface irradiée de l'échantillon qui est définie par des diaphragmes;

$e$ , épaisseur équivalente pour l'échantillon *décapé*.

Cette épaisseur équivalente pour un échantillon décapé (irradié entre 15 et 0 MeV) a été calculée en se rapportant à un étalon irradié à 16,5 MeV. Elle est de  $727 \mu \pm 3 \%$ .

La limite de détection du titane dans l'aluminium, par la mesure de la radioactivité du  $^{48}V^*$  radiochimiquement pur, est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-3}$  p. p. m. pour 2 h d'irradiation par des protons de 16,5 MeV à une intensité de  $10 \mu A/cm^2$ .

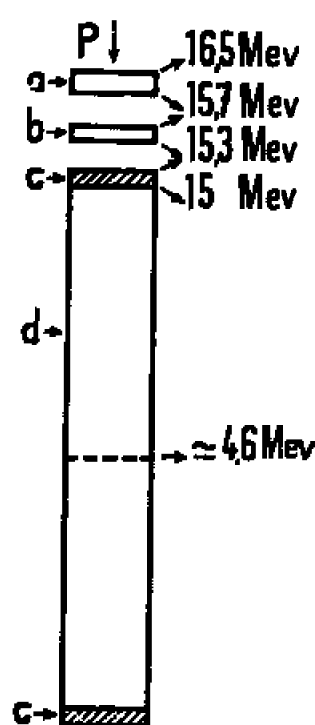


Fig. 2.

P, protons de 16,5 MeV; a, étalon de titane ( $70 \mu$ ); b, écran d'aluminium ( $50 \mu$ ); c, couches décapées ( $50 \mu$ ); d, partie de l'échantillon d'aluminium où le titane est radioactivé ( $\approx 1000 \mu$  sur une épaisseur totale de  $2000 \mu$ ).

Pour une irradiation d'une semaine (168 h) avec la même énergie et la même intensité, on pourrait obtenir une sensibilité de 1 à  $2 \cdot 10^{-3}$  p. p. m. ( $0,25 \cdot 10^{-9}$  g de titane pour  $0,307$  g d'aluminium irradié).

Nous n'avons pas trouvé d'autres réactions nucléaires pouvant empêcher ce dosage en produisant du vanadium 48.

Nos mesures ont montré que les activités spécifiques dues à  $^{47}V^*$  sont environ cent fois supérieures à celles dues à  $^{48}V^*$ . Cependant, dans la majorité des cas, c'est ce dernier isotope qu'on choisira de préférence pour la détermination de très basses teneurs de titane. En effet,  $^{48}V^*$  présente d'une part, un spectre  $\gamma$  particulièrement caractéristique, et d'autre part, sa période est suffisamment longue (16 jours) pour permettre soit son dosage non destructif après décroissance de tous les radioisotopes de périodes courtes, soit mieux encore, son isolement par voie chimique, quelle que soit la composition de la matrice. De plus, il faut noter que  $^{47}V^*$  par sa période courte (32 mn) peut, dans une étude non destructive, interférer avec d'autres radioisotopes ayant entre 20 et 40 mn de période ( $^{11}C^*$ ,  $^{34}Cl^*$ ,  $^{63}Zn^*$ ,  $^{49}Cr^*$ , etc.).



Par cette méthode nous avons pu aisément doser 0,1 p. p. m. de titane, en analyse non destructive, dans un échantillon prélevé en tête d'un barreau d'aluminium purifié par zone fondue. Par contre, pour les échantillons d'aluminium de double électrolyse industriels et ceux prélevés dans les milieux de barreau de « zone fondue », il a été indispensable de séparer chimiquement le  $^{51}\text{V}^*$  pour atteindre la sensibilité nécessaire au dosage (concentrations en titane  $\leq 10^{-3}$  p. p. m.). Le radioisotope gênant était le cobalt 56 résultant de l'irradiation de 0,05 à 2 p. p. m. de fer.

Le dosage du titane dans l'aluminium est pratiquement impossible par radioactivation dans les neutrons thermiques et d'autre part les dosages par irradiation dans les neutrons rapides (\*) ou les photons  $\gamma$  (\*\*) ne permettent pas d'atteindre la sensibilité désirée ( $10^{-8}$ ). Nous avons montré que la détection de très faibles concentrations de titane dans l'aluminium peut être réalisée après radioactivation dans les protons.

Cette réaction ( $p, n$ ) peut également être envisagée pour le dosage du titane dans d'autres matériaux et notamment dans les métaux de haute pureté tels que le magnésium, le fer, le nickel, le cuivre, le zirconium, le chrome, le hafnium et le niobium. Dans une prochaine note nous décrirons une nouvelle application de la réaction ( $p, n$ ) au dosage du fer dans l'aluminium.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) PH. ALBERT, P. SUE et G. CHAUDRON, *Bull. chim. Fr.*, 20, 1953, C 97; PH. ALBERT, A. NOUAILLE, G. CHAUDRON et P. SUE, *Congrès international de l'Aluminium*, Paris, 1954, p. 191, Soc. Ed. Doc. Alliages légers, Paris; PH. ALBERT, *Ann. Chim.*, 13, n° 1, 1956, p. 827 et *Modern Trends in Activation Analysis*, College Station, Texas, décembre 1961, p. 78.

(<sup>2</sup>) PHILIPS A. V. F. CYCLOTRON, *Nuclear Instrum. Meth.*, 18-19, 1962, p. 88-92.

(<sup>3</sup>) G. REVEL et PH. ALBERT, *Colloque sur la Fusion de Zone*, Kernforschungs-Zentrum, Karlsruhe, 1963, p. 181; G. REVEL, *Thèse*, Paris, juin 1965.

(<sup>4</sup>) CH. ENGELMANN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4279; CH. ENGELMANN, *Rapport C. E. A., R. 2559*, 1964 et *Radiochemical Methods of Analysis*, I. A. E. A., Vienne, 1965, p. 405.

(<sup>5</sup>) W. A. BROOKSBANK Jr et G. W. LEDDICOTTE, *Analytical Chemistry* 30-1958-1785; G. W. LEDDICOTTE et coll., *Conf. Int. Appt. Pacif. En. At.*, Genève, n° 927, 1958.

(<sup>6</sup>) E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *Radiochemical Methods of Analysis*, 1, I. A. E. A., Vienne, 1965, p. 323.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique  
du Centre National de la Recherche Scientifique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du  $\alpha$ -chloroacétophénone*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> YVETTE BARRANS et M. JEAN-JACQUES MAISSEU, présentée par M. Jean Wyart.

Le  $\alpha$ -chloroacétophénone  $C_6H_5-CO-CH_2Cl$  est un composé lacrymogène, cristallisant en plaquettes dans des solutions d'alcool éthylique.

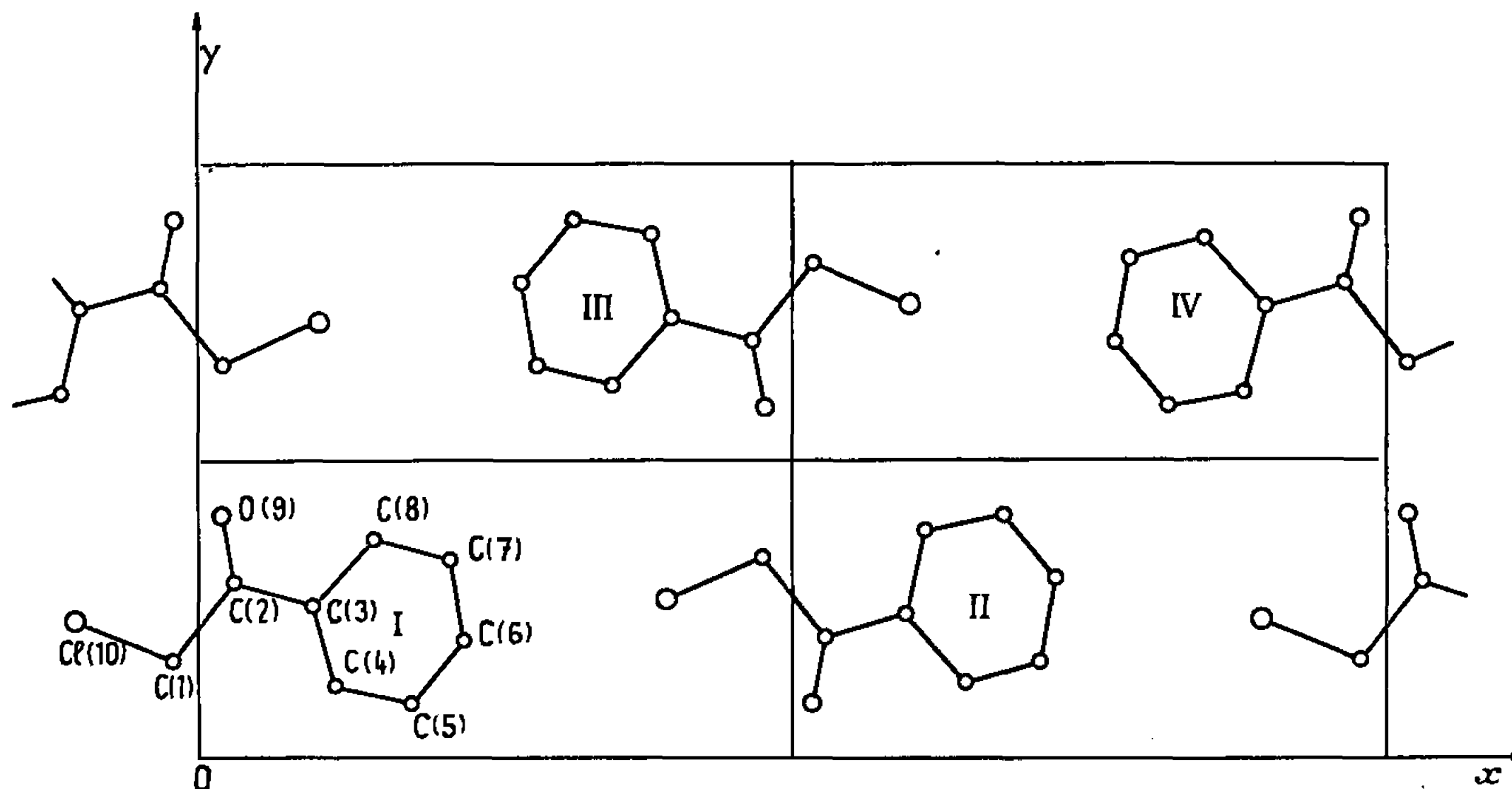


Fig. 1. — Projection  $xyO$ .

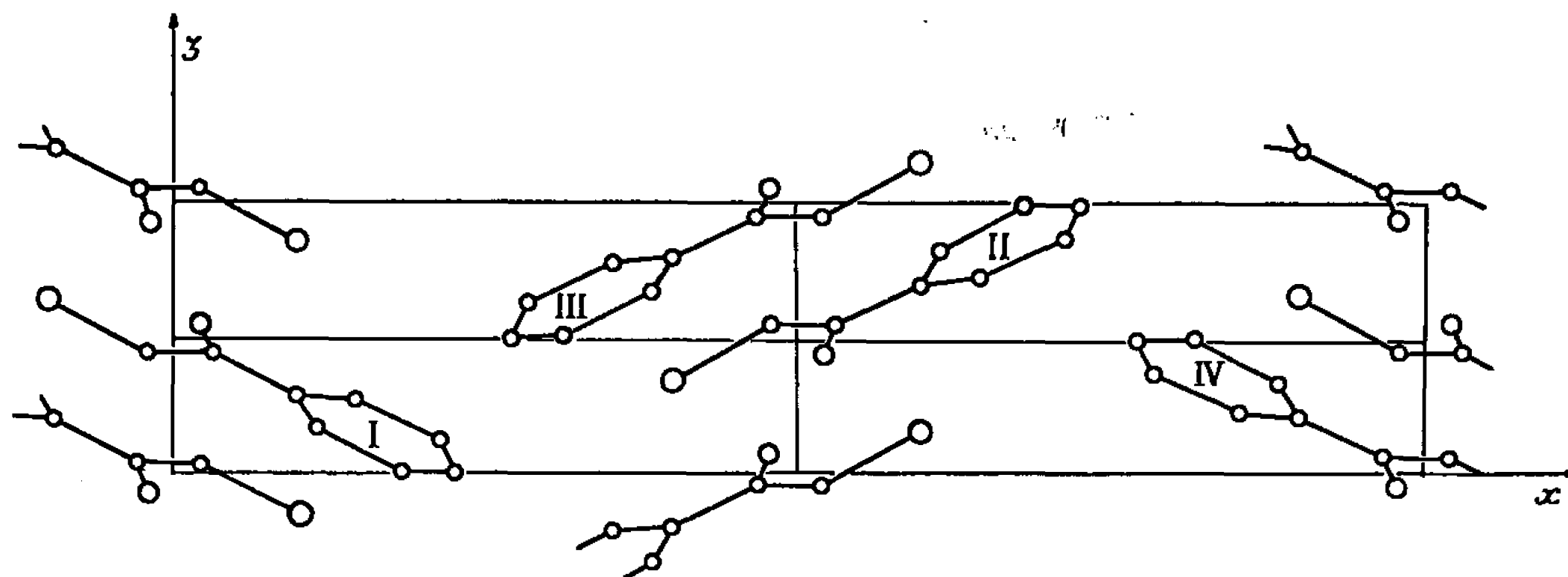


Fig. 2. — Projection  $xOz$ .

*Données cristallographiques.* — Le groupe spatial est  $P 2_1 2_1 2_1$ ; les paramètres sont :

$$a = 19,13 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad b = 9,63 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 4,13 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Il y a quatre molécules par maille.

*Structure cristalline.* — Les intensités des taches de diffraction ont été déterminées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensités. Chaque tache a été mesurée huit fois.



Le facteur de reliabilité  $R$  est actuellement égal à 0,16 pour 327 taches observées, tous les atomes étant affectés d'un facteur d'agitation thermique isotrope moyen  $B_M = 4,4 \text{ \AA}^2$ .

Les coordonnées numériques des atomes sont :

N° des atomes.	$x$ .	$y$ .	$z$ .
1.....	— 0,021	0,161	0,452
2.....	0,031	0,296	0,452
3.....	0,099	0,251	0,288
4.....	0,116	0,115	0,166
5.....	0,182	0,088	0,014
6.....	0,227	0,196	— 0,002
7.....	0,214	0,339	0,1307
8.....	0,148	0,367	0,276
9.....	0,019	0,405	0,554
10.....	— 0,103	0,226	0,621

L'affinement tridimensionnel de cette structure se poursuit afin de préciser les coordonnées atomiques et de calculer un facteur d'agitation thermique isotrope pour chaque atome.

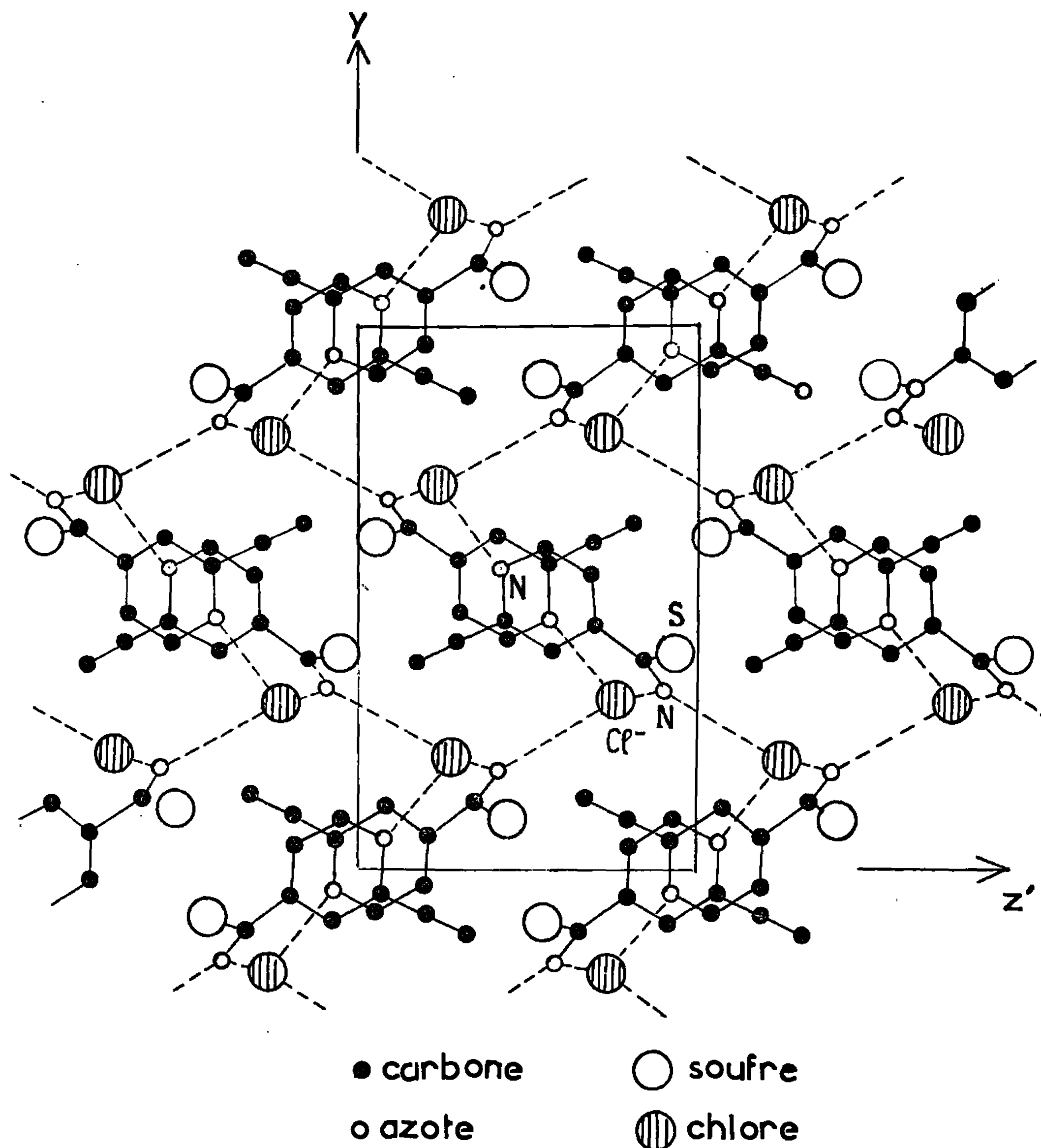
(\*) Séance du 8 décembre 1965.

*(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie  
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, Cours de la Libération, Talence, Gironde.)*



CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du chlorhydrate d'éthionamide (éthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine)*. Note (\*) de MM. JEAN-CLAUDE COLLETER et MICHEL GADRET, présentée par M. Jean Wyart.

L'isoniazide, tuberculostatique très actif, a servi de point de départ à Libermann, Rist et coll. (1) pour préparer l'éthionamide molécule active sur les B. K. isoniazido-résistantes.



Chlorhydrate d'éthionamide. Projection suivant l'axe Ox.

La structure du chlorhydrate d'isoniazide ayant été déterminée par Kupfer-Tsoucaris (2), il était intéressant de rechercher celle du chlorhydrate d'éthionamide (3).



*Données cristallographiques.* — Le chlorhydrate d'éthionamide ( $C_8H_{10}N_2S, HCl$ ) cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres cristallins de la maille sont les suivants :

$$a = 8,82 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ (axe d'allongement du cristal)}, \quad b = 13,51 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c = 10,28 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad \beta = 127^\circ.$$

Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie  $P 2_1/c$ .

*Structure cristalline.* — Toutes les mesures d'intensité diffractées ont été effectuées visuellement sur des rétigrammes de De Jong.

La figure représente la projection (100) de la structure.

*Positions atomiques.* — Au stade actuel de l'affinement tridimensionnel effectué sur I. B. M. 1620, les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	<i>x.</i>	<i>y.</i>	<i>z.</i>
N <sub>1</sub> .....	0,202	0,045	-0,070
C <sub>2</sub> .....	0,253	-0,050	-0,062
C <sub>3</sub> .....	0,319	-0,106	-0,077
C <sub>4</sub> .....	0,317	-0,063	0,199
C <sub>5</sub> .....	0,266	0,034	0,189
C <sub>6</sub> .....	0,208	0,087	0,050
C <sub>7</sub> .....	0,262	-0,087	-0,200
C <sub>8</sub> .....	0,065	-0,128	-0,330
C <sub>9</sub> .....	0,396	-0,121	0,349
N (H <sub>2</sub> ).....	0,546	-0,174	0,409
S.....	0,273	-0,114	0,427
Cl.....	0,234	0,204	-0,249

Le facteur de reliabilité est  $R = 0,14$  pour 550 réflexions; le coefficient d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes est  $B = 3,3 \text{ \AA}^2$ .

Nous poursuivons le travail d'affinement pour préciser les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes du cycle et anisotrope de ceux qui sont situés hors du cycle.

L'étude de l'arrangement moléculaire, des liaisons hydrogène et des liaisons de Van der Waals est entreprise.

Ce travail s'inscrit dans la perspective d'une étude des structures des dérivés thiocarbamoyl-4 pyridinique.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) D. LIBERMANN, N. RIST et coll. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1958, p. 687.

(<sup>2</sup>) D. KUPFER, TSOUCARIS. *Bull. Soc. franç. Miner. et Crist.*, 1964, p. 57-84.

(<sup>3</sup>) M. GADRET, *Thèse Pharmacie*, Bordeaux, juillet 1965.

(Laboratoire de Cristallographie  
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux  
et Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Étude des zinco, cobalto et nickelo-molybdates acides et hydratés d'alcalins*. Note (\*) de M. HENRI PEZERAT, Mmes IRÈNE MARTIN et SIMONE KOVACEVIC, présentée par M. Jean Wyart.

Après description d'une méthode de préparation permettant d'obtenir ces composés à l'état pur, on étudie leurs mailles en fonction de la nature des cations présents, puis on détermine leurs formules structurales. Celles-ci font apparaître le caractère lacunaire de ces composés. Des indications sont données sur les corrélations entre les paramètres cristallins et les taux de lacunes.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons traité des conditions de formation des molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel, et en particulier des domaines de précipitation des métallomolybdates acides et hydratés d'alcalins, regroupés sous le symbole général de phase  $\varphi_x$ . Nous avons obtenu ces phases avec les couples de cations (M-A) suivants (<sup>2</sup>) :

(Co-NH<sub>4</sub>), (Zn-K), (Co-K), (Ni-K), (Zn-Na), (Co-Na), (Ni-Na).

Tous ces composés sont isomorphes, ce qui a permis d'étudier leur maille et leur formule à partir d'un seul couple de cations. Nous avons choisi le couple (Co-K), avec lequel il est possible d'obtenir des composés de très grande pureté et bien cristallisés.

Nous utilisons une réaction de double décomposition entre le molybdate de potassium et un sel de cobalt, avec un rapport molaire de départ du molybdène et du cobalt égal à l'unité, une concentration de l'ordre de 0,02 mole-g de MoO<sub>3</sub> par litre et un facteur  $\varphi$  légèrement supérieur à l'unité (<sup>3</sup>). Mais au lieu d'opérer à l'ébullition, nous travaillons à froid en utilisant une méthode de vieillissement prolongé dans les eaux mères. Au départ, il y a précipitation de Co(OH)<sub>2</sub> très divisé, puis peu à peu naissance et développement de la phase  $\varphi_x$ , comme on peut le noter par un prélèvement après une journée de contact par exemple. Si un deuxième prélèvement est effectué après 5 à 15 jours (suivant les conditions opératoires), on note la disparition totale de la phase hydroxyde. Mais on remarque également que les paramètres de la phase  $\varphi_x$  ont évolué entre le premier et le deuxième prélèvement. Tout se passe comme si la croissance non seulement quantitative mais qualitative de la phase  $\varphi_x$  se faisait par « digestion » lente de l'hydroxyde de départ.

La maille élémentaire des phases  $\varphi_x$  — déterminée sur un monocristal de  $\varphi_x(\text{Co-K})$  (<sup>4</sup>) — est monoclinique à bases centrées. L'extension à tous les composés obtenus a été faite par étalonnage de clichés de poudre. Nous avons obtenu les paramètres suivants (tableau I).

Les paramètres donnés ci-dessous pour un composé  $\varphi_x(\text{M-A})$  ne sont représentatifs que d'une préparation effectuée dans des conditions déterminées. A toute modification notable des conditions opératoires peut



TABLEAU I.

	$a(\text{\AA})$ .	$b(\text{\AA})$ .	$c(\text{\AA})$ .	$\beta$ .
$\varphi_x(\text{Co-NH}_4)$ .....	9,64	6,56	7,93	115° 36'
(Co-K) .....	9,58	6,50	7,85	116 5
(Co-Na) .....	9,42	6,34	7,65	115 50
(Zn-K) .....	9,61	6,50	7,88	116 2
(Zn-Na) .....	9,45	6,34	7,66	115 56
(Ni-K) .....	9,59	6,36	7,82	116 0
(Ni-Na) .....	9,40	6,27	7,59	116 3.

correspondre une variation nette, bien que faible, de ces paramètres cristallins.

Par exemple, aux données fournies ci-dessus pour la phase  $\varphi_x(\text{Co-K})$  on peut substituer, pour une préparation faite dans des conditions légèrement différentes, les paramètres suivants :

$$a = 9,60 \text{ \AA}, \quad b = 6,51 \text{ \AA}, \quad c = 7,83 \text{ \AA}, \quad \beta = 116^\circ 12'.$$

Si l'on excepte les variations de paramètres en cours de vieillissement, il ressort de nos observations que les paramètres sont surtout sensibles à la valeur choisie pour  $\rho$  lors de la préparation.

Ces modifications des paramètres cristallins, pour un même composé  $\varphi_x(\text{M-A})$ , conduisent à l'hypothèse de composés lacunaires, hypothèse que nous avaient déjà suggérée les difficultés rencontrées pour établir la formule chimique de ces composés à partir des seules données de l'analyse centésimale.

Nous avons donc dû procéder à la détermination des formules structurales, c'est-à-dire au calcul du nombre d'atomes par maille de tous les éléments présents <sup>(5)</sup>, ce qui implique la connaissance des analyses élémentaires <sup>(6)</sup> et des densités <sup>(7)</sup>.

Pour quatre composés  $\varphi_x(\text{Co-K})$  nous avons obtenu les résultats suivants, en nombre d'atomes par maille <sup>(8)</sup> :

TABLEAU II.

Mo .....	3,84	3,84	3,81	3,75
Co .....	3,72	3,74	3,63	3,64
K .....	1,7	1,7	1,7	1,7
H .....	7,8	7,7	8,2	8,5
O .....	20,0	20,0	19,9	20,0

Pour un composé  $\varphi_x(\text{Zn-K})$  nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\text{Mo} = 3,99, \quad \text{Zn} = 4,00, \quad \text{K} = 1,9, \quad \text{H} = 6,2, \quad \text{O} = 20,0.$$

Au vu de ces résultats, les premières constatations qui s'imposent sont, la constance du nombre d'atomes d'oxygène par maille, l'existence de lacunes pour tous les types d'atomes métalliques et la compensation des charges par des protons.



Ces résultats conduisent à une première formule structurale « idéale » qui s'écrira



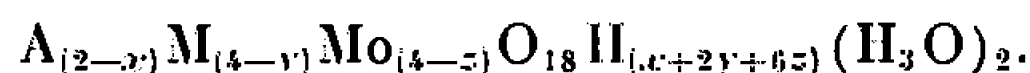
Pour cerner de plus près la formule réelle, on doit faire intervenir la présence de groupes  $H_2O$  (décelés par ailleurs par des spectres d'absorption en infrarouge), mais en nombre tel qu'il soit compatible avec le groupe spatial.

Nous ne pouvons aujourd'hui nous prononcer entre les trois groupes  $C2$ ,  $Cm$  et  $C2/m$ , mais, dans les trois cas les facteurs de répétition, propres aux divers sites de la maille, excluent un nombre impair d'atomes d'oxygène et de groupes  $H_2O$ .

Nous écrirons donc la formule structurale « idéale » sous la forme



La formule réelle — tenant compte des lacunes — s'écrira alors



Si l'on excepte le cas de la croissance des paramètres (et plus particulièrement du paramètre  $b$ ) lors des phénomènes de vieillissement, on peut rechercher des corrélations entre les taux de lacunes et les variations de paramètres cristallins. On note alors que l'augmentation du taux cumulé de lacunes en molybdène et cobalt ( $y + z$ ) s'accompagne d'une diminution du paramètre  $c$  avec compensation partielle par une légère augmentation des paramètres  $a$  et  $b$ . On constate ce phénomène dans l'exemple cité ci-dessus des mailles de deux composés  $\varphi_x(\text{Co-K})$  où le taux cumulé ( $y + z$ ) de lacunes passe de 0,44 à 0,61. Le volume de maille reste alors sensiblement identique, les variations de paramètres traduisant des distorsions de polyèdres d'oxygène.

Tous ces sels sont insolubles dans l'eau et d'une résistance assez variable à un traitement d'hydrolyse par l'eau à l'ébullition. Dans le cas des composés potassiques (en particulier avec le zinc), les enregistrements de pertes de poids en thermobalance révèlent la stabilisation d'une phase transitoire vers  $280^\circ$ , de même structure que les phases  $\varphi_y$  que nous étudierons dans une Note ultérieure. En général aucun départ d'eau n'est enregistré avant la température de  $150^\circ$ .

Tous les sels de zinc sont blancs, les sels de cobalt sont violet mauve et les sels de nickel sont jaunes (\*).

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) H. PEZERAT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5490.

(<sup>2</sup>) M étant Zn, Co ou Ni, A étant  $NH_4$ , K ou Na.

(<sup>3</sup>) Nous rappelons que  $\varphi$  est le rapport en équivalents, de la quantité de base A (OH) présente à la quantité stœchiométrique relative à la formule  $A_2 Mo O_4$ .

(<sup>4</sup>) Les monocristaux non maclés sont, relativement, très rares dans les préparations.



(<sup>5</sup>) Nous rappelons que cette méthode, utilisant la densité et le volume de maille, nous donne la masse de la maille d'où l'on déduit, par l'intermédiaire des données de l'analyse en oxydes et en eau, le nombre d'atomes de tous les éléments présents.

(<sup>6</sup>) Nous avons utilisé des méthodes classiques d'analyse, en faisant un choix et en les modifiant en fonction des résultats obtenus sur des solutions synthétiques de composition connue.

(<sup>7</sup>) Les densités ont été déterminées par la méthode pyénométrique en utilisant le xylène comme liquide d'immersion et la méthode du remplissage sous vide.

(<sup>8</sup>) Les conditions opératoires utilisées ne permettent pas de retenir l'hypothèse de changements de valence. Le zinc, le nickel et le cobalt sont donc toujours considérés comme divalents et le molybdène comme hexavalent.

(<sup>9</sup>) Bien que des coprécipitations fréquentes d'hydroxyde donnent parfois une teinte verte dominante.

*(Institut National de Recherche chimique appliquée,  
12, quai Henri-IV, Paris, 4<sup>e</sup>.)*



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouvelles phases du système aluminium-vanadium-oxygène*. Note (\*) de MM. PAUL HAGENMULLER, JEAN GALY et JACQUES DARRIET, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de l'action de l'aluminium sur l'oxyde  $V_2O_5$  permet de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles :  $Al_xV_2O_5\alpha$ , solution solide d'aluminium dans  $V_2O_5$ ;  $Al_xV_2O_5\theta$  monoclinique de groupe d'espace  $C_{2h}^2$ ;  $Al_x^{2+}V_2^{3+}V_{2(1-x)}^{4+}O_5$  orthorhombique qui peut être considérée comme une solution solide de substitution d'une nouvelle variété allotropique de  $VO_2$ .  $Al_xV_2O_5\alpha$  et  $Al_xV_2O_5\theta$  constituent les premiers exemples de bronzes de vanadium à élément d'insertion trivalent.

Depuis quelques années nous avons effectué au laboratoire l'étude systématique de familles de bronzes de vanadium de formule  $M_xV_2O_5$ , dans lesquelles le vanadium comportait simultanément les degrés d'oxydation 4 et 5, l'élément d'insertion M entre les chaînes de composition  $(V_2O_5)_n$  étant le lithium, le sodium, le potassium ou l'argent <sup>(1)</sup>. Plus récemment ce travail a été étendu à la famille du cuivre [(A. Casalot, A. Deschanvres, P. Hagenmuller et B. Raveau <sup>(2)</sup>)].

Dans toutes les séries étudiées ainsi que dans les bronzes de vanadium antérieurement signalés [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>], les ions insérés étaient monovalents. Vu l'intérêt de leurs propriétés électriques, qui sont celles de semi-conducteurs, il était tentant de recourir à des éléments d'insertion de degré d'oxydation supérieur à 1.

Nous avons été amenés ainsi à étudier l'action de l'aluminium métallique sur l'oxyde  $V_2O_5$ . Les deux constituants de la réaction finement pulvérisés étaient chauffés après pastillage à 700°C sous courant d'azote R en nacelle d'alumine. Après 18 h de chauffe, le produit obtenu était broyé et soumis au même traitement thermique. Aucune perte d'oxygène n'a été décelée par pesée.

L'analyse radiocristallographique montre que la nature des phases obtenues dépend du rapport moléculaire  $x = Al/V_2O_5$  des constituants initiaux :

1°  $0 < x \leq 0,03$  : Nous obtenons une phase orthorhombique  $Al_xV_2O_5\alpha$ , isotype de celles mises en évidence dans les séries précédentes pour de faibles valeurs de  $x$  [<sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>]; on peut la considérer comme une solution solide d'aluminium dans la maille de  $V_2O_5$ .

2°  $0,31 \leq x \leq 0,57$  : Nous mettons en évidence une phase inédite  $Al_xV_2O_5\theta$  de symétrie monoclinique.

Une étude effectuée sur monocristal pour la composition  $x = 0,32$  a permis de déterminer les paramètres suivants :  $a = 12,186 \pm 0,01$  Å,  $b = 3,666 \pm 0,01$  Å,  $c = 10,230 \pm 0,02$  Å,  $\beta = 103^\circ 30' \pm 15'$ . La densité mesurée ( $d = 4,20$ ) correspond à six motifs  $Al_{0,32}V_2O_5$  par maille.

Le tableau I donne l'indexation du spectre Debye-Scherrer correspondant. Les règles d'extinction sont compatibles avec le groupe d'espace  $C_{2h}^2$ ,  $C2/m$ .



TABLEAU I.

$\text{Al}_{0,32}\text{V}_2\text{O}_5$ (phase $\theta$ ).			$\text{Al}_{0,07}^{3+}\text{V}_{0,07}^{5+}\text{V}_{1,86}^{4+}\text{O}_4$ (phase Z).		
$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$	$h, k, l$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$	$h, k, l$ .
9,9.....	30	0 0 1	3,228.....	80	2 0 0
5,86.....	30	2 0 0	3,134.....	100	0 2 0
5,71.....	8	2 0 $\bar{1}$	2,790.....	5	1 2 0
4,98.....	60	0 0 2	2,657.....	4	1 0 1
4,64.....	6	2 0 1	2,424.....	80	1 1 1
3,49.....	50	1 1 0	2,248.....	8	2 2 0
3,32.....	100	0 0 3	2,150.....	10	2 0 1
3,26.....	3	1 1 1	2,122.....	10	0 2 1
3,16.....	4	2 0 $\bar{3}$	1,665.....	30	3 1 1
2,964.....	35	{ 4 0 0 1 1 $\bar{2}$	1,635.....	35	1 3 1
2,673.....	22		1,619.....	20	4 0 0
2,491.....	20	{ 3 1 0 4 0 1 0 0 4 1 1 $\bar{3}$	1,565.....	15	0 4 0
2,336.....	7		1,442.....	10	0 0 2
1,991.....	40		1,413.....	10	2 4 0
1,983.....	25		1,333.....	30	3 3 1
1,959.....	2	{ 3 1 1 2 0 $\bar{4}$ 4 0 2 1 1 3			
1,833.....	15				
1,781.....	5				
1,748.....	2				
1,705.....	10	{ 5 1 $\bar{2}$ 1 1 4 0 2 0 1 1 $\bar{5}$			
1,662.....	4				
1,605.....	4				
1,578.....	5				
1,559.....	4	{ 2 2 0 2 2 $\bar{1}$ 6 0 $\bar{4}$ 6 0 2			
1,546.....	5				
		{ 2 2 1 2 0 $\bar{6}$ 0 0 6 0 2 3			
		{ 6 0 $\bar{5}$ 5 1 3 4 2 0 6 0 3			

L'étude de la structure est en cours; les premiers résultats laissent prévoir une grande analogie avec l'oxyde  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  étudié par F. Aebi (<sup>6</sup>).

$\text{Al}_{0,32}\text{V}_2\text{O}_5$  fond à 725°C.

Pour  $0,03 < x < 0,31$  les deux phases  $\alpha$  et  $\theta$  coexistent.



3°  $0,57 < x < 0,64$  : La phase  $\theta$  se dismute partiellement en une phase  $\text{Al}_{2-y}^{3+}\text{V}_y^{3+}\text{O}_3\alpha$  de structure corindon <sup>(1)</sup> dans laquelle le vanadium trivalent se substitue en partie à l'aluminium et une phase nouvelle Z. Celles-ci coexistent avec  $\theta$  de composition limite  $\text{Al}_{0,57}\text{V}_2\text{O}_5$ .

4°  $0,64 \leq x \leq 0,67$  : La phase  $\text{Al}_{0,57}\text{V}_2\text{O}_5$  disparaît. Seules subsistent les phases  $\text{Al}_{2-y}^{3+}\text{V}_y^{3+}\text{O}_3\alpha$  et Z.

5°  $x > 0,67$  : Une solution solide  $\text{Al}_{2-y}^{3+}\text{V}_y^{3+}\text{O}_3\alpha$ , de plus en plus riche en vanadium au fur et à mesure que  $x$  augmente, coexiste avec  $\text{VO}_2$ , puis avec des oxydes de vanadium de degré d'oxydation inférieur à 4.

La nature de la phase Z a fait l'objet d'une étude approfondie. Provenant d'un mélange réactionnel dans lequel le degré d'oxydation moyen du vanadium est supérieur à 4 et coexistant avec  $\text{Al}_{2-y}^{3+}\text{V}_y^{3+}\text{O}_3\alpha$ , la phase Z contient nécessairement des atomes de vanadium de degré d'oxydation 5. Effectivement un courant d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 60°C et correspondant par conséquent au rapport 4,1 des pressions partielles  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ , qui réduit  $\text{V}_2\text{O}_5$  en  $\text{VO}_2$  à 420°C <sup>(9)</sup>, entraîne à cette température la disparition de Z avec formation de  $\text{VO}_2$ .

L'expérience montre que la phase Z s'obtient pure par action de  $\text{VO}_2$  sur l'orthovanadate d'aluminium  $\text{AlVO}_4$  dans lequel à chaque atome d'aluminium correspond un atome de vanadium pentavalent. On peut donc attribuer à Z la composition  $\text{Al}_z^{3+}\text{V}_z^{5+}\text{V}_{2(1-z)}^{4+}\text{O}_4$  qui correspond au remplacement partiel dans une maille de formule  $(\text{VO}_2)_n$  du vanadium tétravalent par des quantités identiques d'aluminium et de vanadium pentavalent :



A 700°C le domaine d'existence de cette phase se limite à  $0 < z \leq 0,09$ .

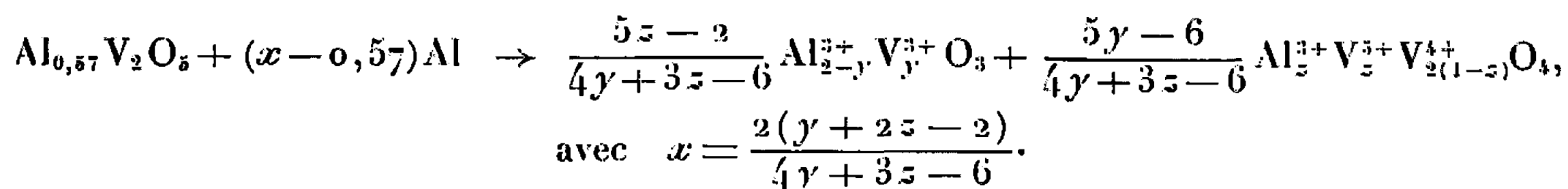
Le tableau I comporte le spectre Debye-Scherrer de la phase de substitution obtenue pour  $z = 0,07$ . Le spectre peut être indexé dans le système orthorhombique à l'aide des paramètres :  $a = 6,47 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,26 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,88 \text{ \AA}$ . La densité mesurée pycnométriquement ( $d = 4,58$ ) implique deux groupes  $\text{Al}_{0,07}^{3+}\text{V}_{0,07}^{5+}\text{V}_{1,86}^{4+}\text{O}_4$  par maille.

Lorsque  $z$  est suffisamment faible, la phase obtenue peut être considérée comme une nouvelle variété allotropique de  $\text{VO}_2$  stabilisée par des traces d'aluminium. Le paramètre  $c$  est identique à celui proposé par V. M. Goldschmidt pour la variété rutil de  $\text{VO}_2$  <sup>(8)</sup>; les paramètres  $a$  et  $b$  ont des valeurs voisines de la diagonale du carré de base ( $a\sqrt{2} = 6,42 \text{ \AA}$ ). La maille élémentaire semblerait donc pouvoir être construite à partir du réseau de  $\text{VO}_2$  rutil, la différence de valeurs de  $a$  et  $b$  impliquant une distorsion orthorhombique.

La formation simultanée des phases  $\text{Al}_{2-y}^{3+}\text{V}_y^{3+}\text{O}_3\alpha$  et  $\text{Al}_z^{3+}\text{V}_z^{5+}\text{V}_{2(1-z)}^{4+}\text{O}_4$  correspond effectivement à une dismutation de  $\text{Al}_{0,57}\text{V}_2\text{O}_5$  sous l'effet



d'un excès d'aluminium :



L'évolution des spectres de diffraction X montre que  $\text{Al}_{0,57}\text{V}_2\text{O}_5$  disparaît au fur et à mesure que l'excès d'aluminium augmente; la composition de la phase  $\text{Al}_{\frac{3}{2}}^{\text{3+}} \text{V}_{\frac{5}{2}}^{\text{5+}} \text{V}_{\frac{1}{2}(1-z)}^{\text{4+}} \text{O}_4$  se rapproche de celle de  $\text{VO}_2$ .

*En résumé*, l'action à 700°C de quantités croissantes d'aluminium sur l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  donne naissance tout à tour aux phases  $\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5\alpha$  et  $\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5\theta$ , qui constituent le premier exemple de bronzes de vanadium dont l'élément d'insertion possède le degré d'oxydation 3; lorsque la quantité d'aluminium utilisée augmente encore, deux solutions solides de substitution coexistent :  $\text{Al}_{\frac{3}{2}-y}^{\text{3+}} \text{V}_y^{\text{3+}} \text{O}_3\alpha$  et  $\text{Al}_{\frac{3}{2}}^{\text{3+}} \text{V}_{\frac{5}{2}}^{\text{5+}} \text{V}_{\frac{1}{2}(1-z)}^{\text{4+}} \text{O}_4$ , cette dernière, de structure proche de  $\text{VO}_2$ , a été mise en évidence pour la première fois <sup>(10)</sup>.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1056.

(2) A. CASALOT, A. DESCHANVRES, P. HAGENMULLER et B. RAVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1730.

(3) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 8, 1965, p. 695.

(4) ST. ANDERSON, Communication privée.

(5) J. SIENKO, *Non stoichiometric Compounds (Advances in chemistry series, n° 39, Amer. Chem. Soc., 1963, p. 224)*.

(6) F. AEBI, *Helv. Chem. Acta.*, 31, 1948, p. 8.

(7) W. RUDORFF et H. BECKER, *Z. Naturforschg.*, 9 b, 1954, p. 613.

(8) V. M. GOLDSCHMIDT, *Mal. Naturv. Kl.*, n° 1, 1926.

(9) L'expérience sur la stabilité des oxydes de vanadium de M. V. Hérault nous a été précieuse.

(10) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, Cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons du nitrure de silicium avec le nitrure de calcium.* Note (\*) de MM. YVES LAURENT et JEAN LANG, transmise par M. Paul Pascal.

L'action réciproque des nitrures de silicium et de calcium permet, à partir de 600°C, d'obtenir trois nitrures doubles qu'on a caractérisés par l'analyse radiocristallographique. On a étudié les modes de formation de ces différentes phases et précisé, pour les températures de 1050 et 1180°C, les domaines d'existence de deux d'entre elles.

Les nitrures doubles de silicium et d'un métal des groupes I *a* ou II *a*, signalés dans la littérature peuvent, par leur formule, se ramener à trois types :  $\text{MSiN}_2$  avec  $\text{M} = \text{Be}$  <sup>(1)</sup>,  $\text{Mg}$  <sup>(2)</sup>,  $\text{Ca}$  [<sup>(3)</sup> à <sup>(6)</sup>],  $\text{Ba}$  <sup>(7)</sup>;  $\text{Li}_3\text{SiN}_3$  signalé par Juza <sup>(8)</sup> et  $\text{Be}_4\text{SiN}_4$  d'Eckerlin et Rabenau <sup>(1)</sup>. Le seul composé calcique connu,  $\text{CaSiN}_2$ , considéré comme l'équivalent silicié de la cyanamide, a été obtenu par Franck et Louis <sup>(4)</sup> qui, après les essais infructueux de Wöhler et Bock <sup>(3)</sup>, l'ont préparé par fixation d'azote sur le siliciure. L'identification radiocristallographique était cependant restée assez imprécise. Nous avons repris cette question par l'étude, en fonction de la composition et à différentes températures, des mixtes  $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  qui nous a permis de mettre en évidence trois nitrures doubles de calcium et de silicium. Ces trois phases caractérisées par leur spectre de rayons X donnent toutes des solutions solides avec des variations de composition parfois importantes; nous leur avons attribué les formules suivantes : phase I,  $\text{CaSiN}_2$ ; phase II,  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ; phase III,  $\text{Ca}_4\text{SiN}_4$ .

Le composé  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  étant notablement volatil aux températures supérieures à 850°C, nous avons opéré en tubes scellés de silice, pour certains essais à 1050°C, d'acier inoxydable, pour les essais à 1180°C. A cette dernière température, l'acier 18/8 n'est pas encore attaqué tandis que la silice réagit sur le composé  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , avec libération d'azote qui provoque généralement le bris du tube. La composition des mélanges est exprimée par  $x$  : nombre de moles  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour 100 moles du mélange.

Des essais préliminaires, correspondant à un chauffage à température constante, d'une durée de 6 h ont été effectués pour trois compositions pour lesquelles  $x$  est respectivement égal à 50 ( $\text{CaSiN}_2$ ), 28,6 ( $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ) et 20 ( $\text{Ca}_4\text{SiN}_4$ ). Ils nous ont permis de déterminer le seuil de réaction et le mécanisme de formation des différentes phases.

Dans tous les cas, la réaction entre  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  débute vers 600°C avec apparition, selon



du nitrure double  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  qui se manifeste seul à côté des produits initiaux jusqu'au voisinage de 800°C. A partir de 800°C,  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  peut



se combiner avec chacun des nitrures binaires selon les deux réactions



dont les manifestations sont plus ou moins importantes suivant la composition du mélange initial et la température.

Pour  $x = 50$ , la réaction (1) amène la disparition du nitrure de calcium dès  $900^\circ\text{C}$ , tandis que la réaction (2) reste lente jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ .  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se

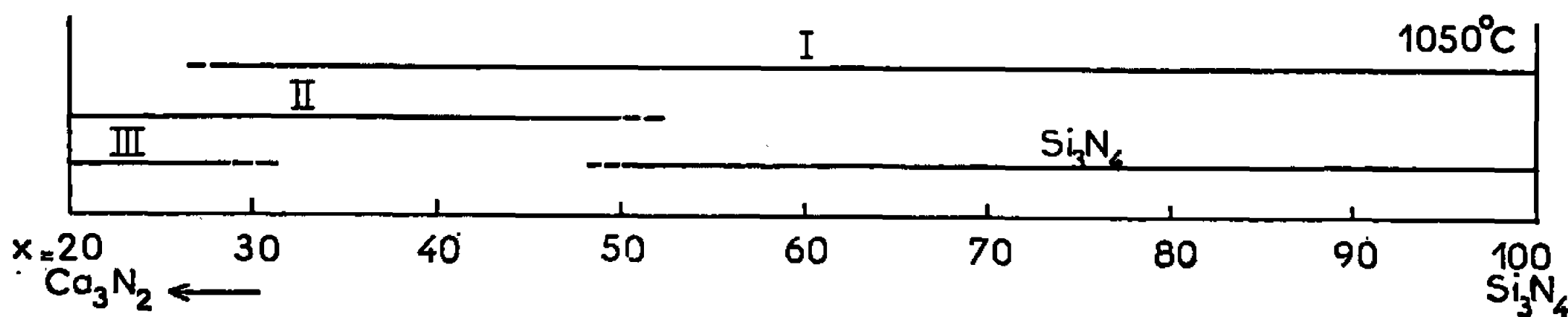


Fig. 1.

manifeste encore à  $1050^\circ\text{C}$  même pour une durée de chauffe de 75 h. A  $1000^\circ\text{C}$ , on observe de plus, la présence, en très faible quantité, de  $\text{Ca}_4\text{SiN}_4$  qui s'explique, comme nous le verrons plus loin, par la cinétique très différente à cette température, des réactions (1) et (3),  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  commençant à réagir sur  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  alors qu'il existe encore du composé  $\text{Si}_3\text{N}_4$  libre.

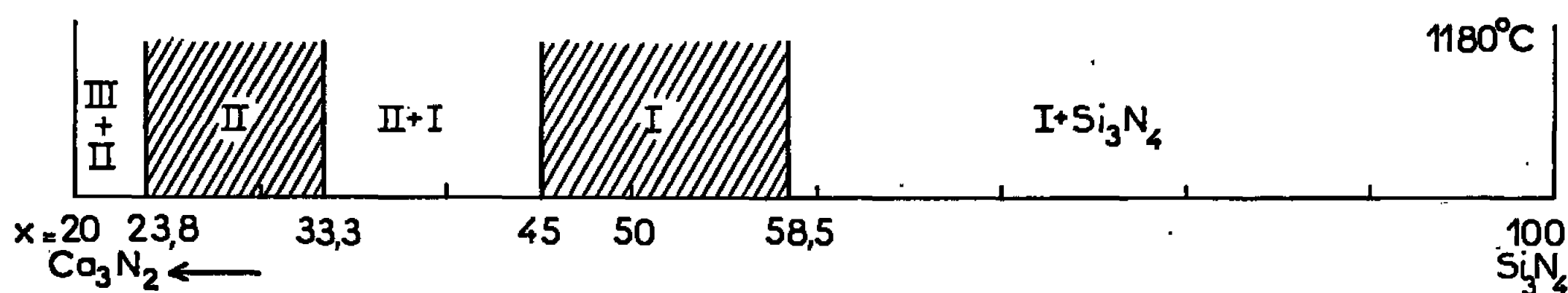


Fig. 2.

Nous obtenons la phase  $\text{CaSiN}_2$  pure par chauffage du mélange équimoléculaire 24 h à  $1180^\circ\text{C}$ .

Pour  $x = 28,6$ , le nitrure double  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  qui se forme lentement, donne avec les nitrures binaires encore présents des réactions qui peuvent être simultanées. La réaction (3) est d'abord la plus importante, elle entraîne vers  $900^\circ\text{C}$  la disparition de  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . A partir de  $1000^\circ\text{C}$ , le nitrure de silicium résiduel réagit avec  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  selon (2) et on ne le détecte plus vers  $1050^\circ\text{C}$ . Les trois nitrures doubles coexistent donc à partir de  $1000^\circ\text{C}$ . Aux températures supérieures et selon la réaction (4),



se forme lentement la phase II qu'on peut obtenir pure après 24 h de chauffage à  $1180^\circ\text{C}$ .



Pour  $x = 20$ , la réaction (3) intervient seule à partir de  $800^{\circ}\text{C}$  et entraîne vers  $1050^{\circ}\text{C}$  la disparition de la phase II formée initialement. La cinétique de formation de  $\text{Ca}_4\text{SiN}_4$  semble être assez rapide aux températures voisines de  $1000^{\circ}\text{C}$  et nous avons vu que cette phase apparaît transitoirement quand on chauffe à ces températures, des mélanges même riches en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $x = 50$  par exemple).

Les trois nitrures doubles formulés  $\text{CaSiN}_2$ ,  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$  et  $\text{Ca}_4\text{SiN}_4$  sont à  $20^{\circ}\text{C}$  respectivement gris, rosé, brun vert, et tous sensibles à l'humidité, particulièrement les deux derniers. Ils sont caractérisés par un spectre Debye-Scherrer, dont nous donnons ci-dessous les principales raies, obtenues avec un goniomètre à compteur ( $\text{K}_\alpha\text{-Co}$ ) pour la phase I, par enregistrement photographique ( $\text{K}_\alpha\text{-Cu}$ ) pour les deux autres.

Phase I.		Phase II.		Phase III.	
$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .
2,87	25	4,18	20	2,86	25
2,58	100	3,67	10	2,74	100
2,56	80	3,35	20	2,66	35
2,47	15	3,07	20	2,44	25
2,40	15	2,93	10	2,42	15
2,29	10	2,86	10	2,40	25
2,24	10	2,68	30	2,30	10
2,20	10	2,60	10	2,28	20
2,04	30	2,54	100	2,16	15
1,84	35	2,42	25	2,04	35
1,80	20	2,38	20	1,98	15
1,69	15	2,31	35	1,94	25
1,62	10	2,27	30	1,92	25
1,55	15	2,09	15	1,89	20
1,53	25	1,99	35	1,74	10
1,50	40	1,97	15	1,71	20
1,48	50	1,93	20	1,67	10
1,41	15	1,84	15	1,61	25
1,37	10	1,76	15	1,59	30
1,32	10	1,73	10	1,56	20
1,29	25	1,68	25	1,52	25
1,27	10	1,62	10	1,47	45

Les trois phases possèdent toutes un domaine d'existence assez large en fonction de la composition et variable avec la température. Nous avons tenté de préciser les limites de chacun d'eux en appliquant notre technique à divers mélanges chauffés 24 h à  $1050$  ou  $1180^{\circ}\text{C}$  et analysés par la méthode radiocristallographique. Voici les résultats pour le domaine correspondant à  $x > 20$ .

A  $1050^{\circ}\text{C}$ , la cinétique des réactions est si lente qu'on n'observe pas de domaine monophasé. Chacune des phases peut être détectée dans un large domaine dont la figure 1 donne les limites.



L'influence de la durée de chauffage est d'autant plus importante que les mélanges sont plus pauvres en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Pour  $x = 25$ , en 48 h, on obtient la phase II pure au lieu du mélange II + III; par contre, pour  $x = 66,6$  et  $x = 50$ , et des durées de chauffage égales à 48 et 75 h respectivement, on n'observe pas de simplification du spectre des produits obtenus.

A  $1180^\circ\text{C}$ , nos résultats représentés par la figure 2 montrent l'existence de trois régions biphasées entre lesquelles se placent les domaines assez larges correspondant aux phases I et II.

Nous n'avons pas détecté de solution solide de nitrure de calcium dans le nitrure de silicium. Cette observation est à rapprocher de celle d'Eckerlin et Rabenau (<sup>1</sup>), lors de leur étude du système  $\text{Be}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) A. RABENAU et P. ECKERLIN, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 106; *Spec. Ceram. Proc. Symposium Brit. Ceram. Research Assoc. Stoke on Trent*, 1959, p. 136.

(<sup>2</sup>) J. DAVID et J. LANG, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1005.

(<sup>3</sup>) L. WÖHLER et O. BOCK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 134, 1924, p. 221.

(<sup>4</sup>) H. FRANCK et V. LOUIS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 128.

(<sup>5</sup>) C. EICHEL, *Diss.*, Dresden T. H., S. 1/74-63, 1909.

(<sup>6</sup>) J. LANG et Y. LAURENT, Communication *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1456.

(<sup>7</sup>) J. LANG et J. GAUDE, Communication *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2444.

(<sup>8</sup>) R. JUZA, H. H. WEBER et E. MEYER-SIMON, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 273, 1953, p. 48.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la diffusion du cérium et du lanthane dans le magnésium*. Note (\*) de M. KRISHAN LAL et M<sup>lle</sup> VIVIANE LÉVY, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié la diffusion du cérium et du lanthane dans le magnésium. Les expériences effectuées en système hétérogène ont permis de déterminer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence caractérisant ces diffusions.

L'étude de la diffusion des produits de fission dans les matériaux de structure comme le magnésium et ses alliages présente un intérêt certain pour la technologie des réacteurs nucléaires. En effet, ce phénomène peut entraîner une pollution du fluide de refroidissement qu'il est bon de pouvoir évaluer. Les terres rares contribuant en grande partie à l'activité  $\beta\gamma$  de ces produits de fission, nous avons essayé de déterminer les constantes de diffusion du cérium et du lanthane dans le magnésium. Étant donné

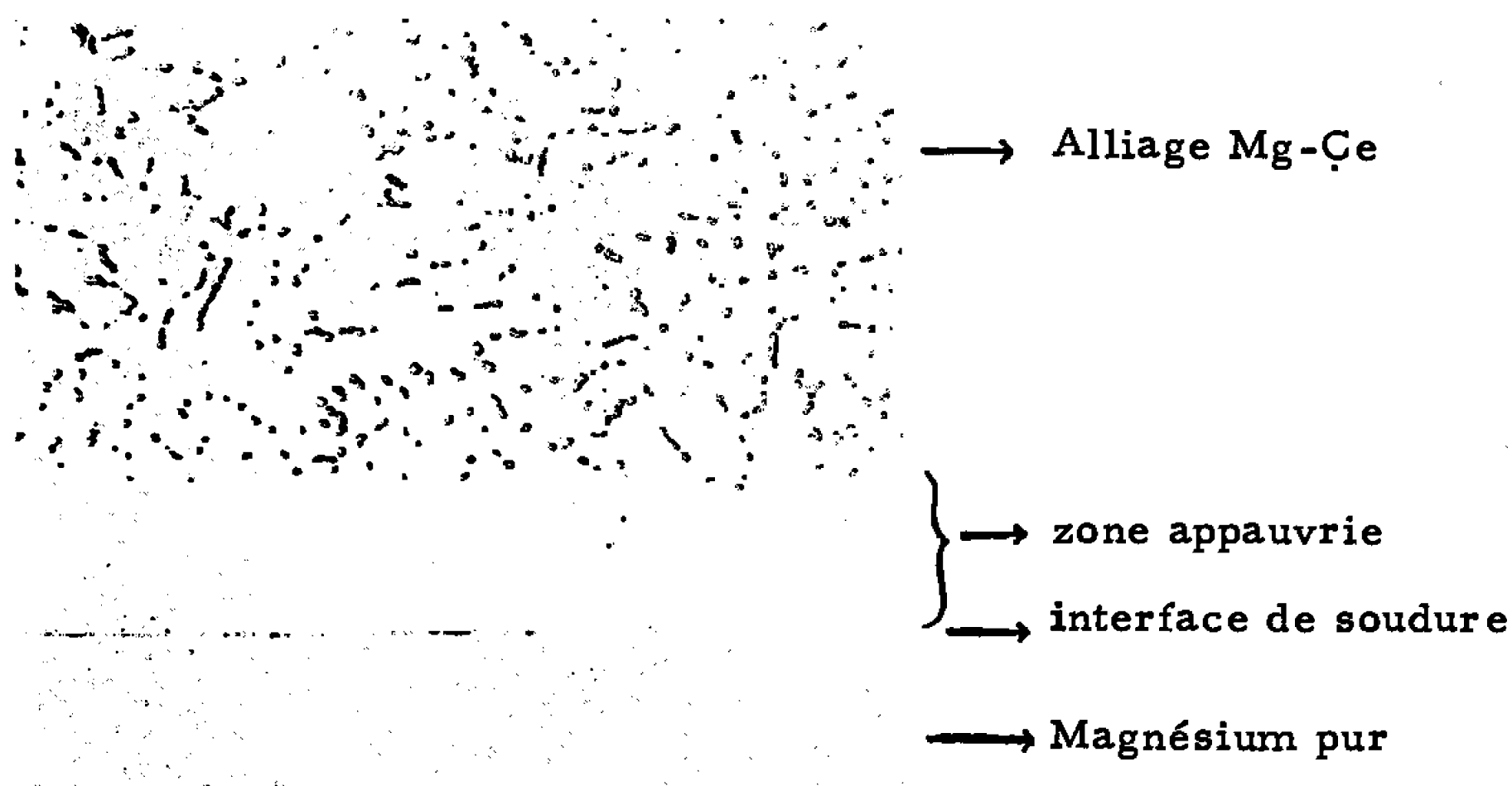


Fig. 1.

la faible solubilité de ces éléments dans le magnésium les coefficients de diffusion ont été déterminés au moyen d'expériences effectuées en système hétérogène par une méthode déjà décrite [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)].

Si l'on soumet à un traitement thermique de diffusion un couple constitué, d'une part d'un métal pur A et, d'autre part, d'un conglomerat  $\alpha + \beta$  où la phase  $\beta$  riche en métal B se trouve dispersée au sein de la phase  $\alpha$  riche en A on constate la formation d'une zone appauvrie en précipités  $\beta$  limitée par l'interface de soudure et une parallèle à cet interface (fig. 1). Si la dissolution de la phase  $\beta$  est plus rapide que la diffusion, cette dernière doit contrôler le processus de dissolution des précipités



et la cinétique de croissance de la zone appauvrie déduite de la deuxième loi de Fick sera :

$$(1) \quad d = 2\gamma\sqrt{Dt},$$

où :

$d$  est l'épaisseur de la zone;

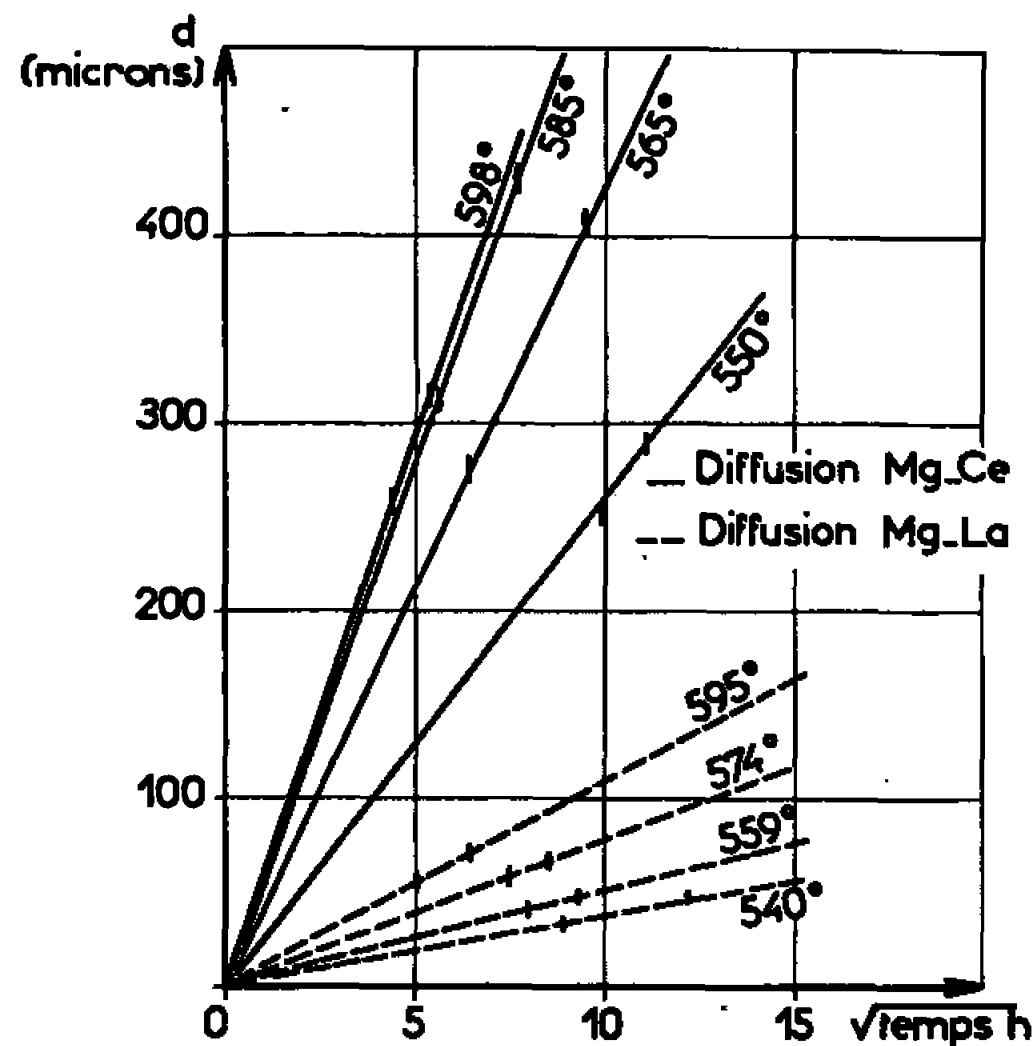


Fig. 2. — Variation d'épaisseur de la zone appauvrie en précipités en fonction du temps  $t^{1/2}$ .

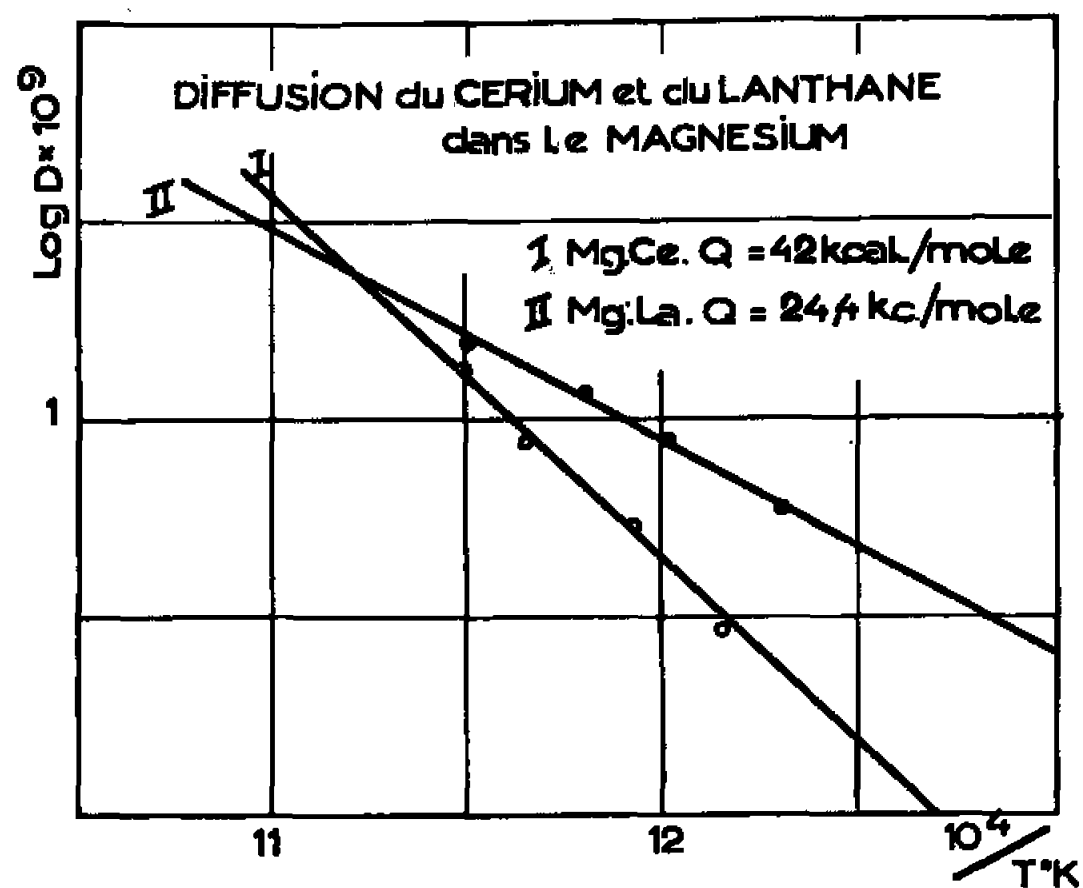


Fig. 3.

$D$ , le coefficient de diffusion de B dans la phase  $\alpha$ ;  
 $\gamma$ , une constante définie par la relation

$$\varphi(\gamma) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{C_{\gamma, A} - C_{A, 0}}{C_A - C_{\gamma, A}} = \gamma \exp(\gamma^2) [1 + \Theta(\gamma)],$$

avec

$$\Theta(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma \exp(-u^2) du$$



et où :

$C_{\gamma,A}$  est la limite de solubilité de B dans A;

$C_{A,0}$ , la concentration de B dans A pur;

$C_A$ , la concentration moyenne de B dans l'alliage hétérogène. Si l'on connaît  $C_{\gamma,A}$ ,  $C_A$  et  $C_{A,0}$ , on peut calculer  $\varphi(\gamma)$ , d'où  $\gamma$  et connaissant  $\gamma$ ,  $d$  et  $t$ , déterminer  $D$  d'après la relation (1).

Notre étude a porté sur la diffusion du cérium et du lanthane dans le magnésium entre 500 et 600°C. Les valeurs de  $C_{\gamma,A}$  et  $C_A$  ont été déterminées respectivement au moyen du microanalyseur à sonde électronique de Castaing et par analyse chimique.

La dimension des zones appauvries variant linéairement en fonction de la racine carrée du temps (*fig. 2*) nous avons pu déterminer les coefficients de diffusion aux différentes températures. Les résultats sont les suivants :

*Magnésium-cérium.*

T (°C).....	550.	565.	585.	598.
D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) .....	2,9.10 <sup>-9</sup>	5,4.10 <sup>-9</sup>	8,2.10 <sup>-9</sup>	1,35.10 <sup>-8</sup>

*Magnésium-lanthane.*

T (°C).....	540.	559.	574.	595.
D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) .....	5,9.10 <sup>-9</sup>	8,9.10 <sup>-9</sup>	1,18.10 <sup>-8</sup>	1,57.10 <sup>-8</sup>

Les coefficients de diffusion suivant la loi d'Arrhénius, nous avons pu déterminer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence caractérisant ces diffusions :

	Q (kcal/mole).	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup> ).
Cérium.....	42	450
Lanthane.....	24,4	2,2.10 <sup>-2</sup>

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) H. BUCKLE et J. DESCHAMPS, *Rev. Métallurgie*, 48, n° 8, 1951, p. 569.

(<sup>2</sup>) M. MOSSE, V. LÉVY et Y. ADDA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3171.

(Commissariat à l'Énergie Atomique,  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay,  
B. P. n° 2, Gif-s/Yvette, Essonne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *De l'action de l'ammoniac sur les trithiocarbonates alcalins.* Note (\*) de MM. MAURICE MAURIN, ÉTIENNE PHILIPPOT et PIERRE SILBER, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ,  $2\text{NH}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ;  $\text{Rb}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{Cs}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{NH}_3$  sont signalés pour la première fois. Le système  $\text{Na}_2\text{CS}_3\text{--NH}_3$  est étudié par tensiométrie isotherme et polytherme. A température suffisamment élevée, les solides  $\text{K}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CS}_3$  et  $\text{Cs}_2\text{CS}_3$  sont décomposés par l'ammoniac avec formation de sulfure monométallique, de thiocyanate alcalin et dégagement de gaz sulfhydrique.

Les trithiocarbonates de sodium [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], de potassium (<sup>3</sup>), de rubidium et de césium (<sup>4</sup>) fixent très facilement de la vapeur d'eau pour donner des hydrates. Nous avons donc recherché si des composés d'association définis pouvaient aussi se former entre l'ammoniac et ces sels.

Les trithiocarbonates sont mis en œuvre anhydres : variété cristalline brune pour  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ , mauve pour  $\text{K}_2\text{CS}_3$ , rose intense pour  $\text{Cs}_2\text{CS}_3$ . Le gaz  $\text{NH}_3$  utilisé est séché sur de la potasse en pastilles puis sur fils de sodium. Toutes les manipulations s'effectuent en atmosphère sèche. Rappelons que la tension de vapeur d'eau doit rester inférieure à 0,3 mm de mercure pour éviter tout début d'hydratation du sel de sodium, et inférieure à 0,2 ou 0,1 mm respectivement avec les sels de rubidium ou de césium. La manipulation du sel de potassium, qui reste anhydre sous des tensions pouvant atteindre 2 mm de mercure, nécessite un peu moins de précautions. L'appareillage et le mode opératoire utilisés en tensiométrie et pour l'enregistrement des diffractogrammes X ont déjà été décrits (<sup>2</sup>). Voici nos conclusions.

1° Les trithiocarbonates anhydres considérés fixent du gaz ammoniac en restant pulvérulents. En opérant à 0°C avec le sel de sodium, les échantillons arrivent à un poids constant en quelques heures, alors qu'il faut deux semaines à 25°C. La réaction est beaucoup plus lente avec les trois autres trithiocarbonates. La quantité de gaz fixé ne dépasse pas 2 moles par mole  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ , et 1 mole par mole de  $\text{K}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CS}_3$  ou  $\text{Cs}_2\text{CS}_3$ .

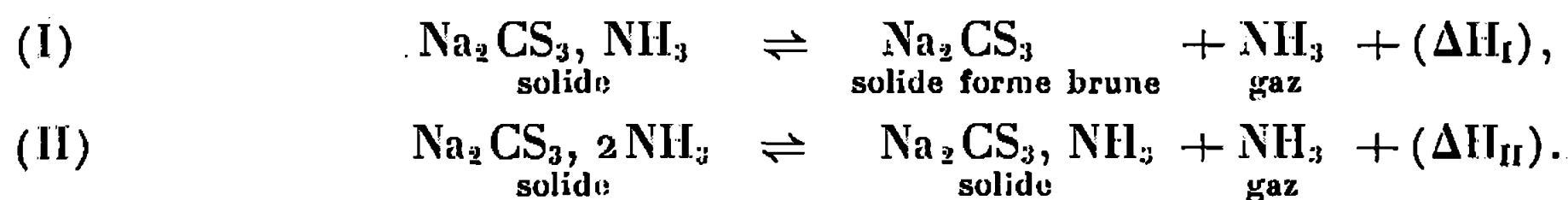
2° L'étude isotherme du système  $\text{Na}_2\text{CS}_3\text{—NH}_3$ , par mesure de la tension d'ammoniac  $f$  en fonction de la composition de l'ensemble condensé, composition exprimée en moles  $\text{NH}_3$  par mole de sel  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  mis en œuvre, révèle l'existence de deux composés d'association définis. La figure rassemble nos résultats à 20°C. On reconnaît l'allure classique d'une dissociation en « cascade » avec trois domaines de stabilité de composés purs :

- a.  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  jusqu'à une tension de 59 mm de mercure;
- b.  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , de couleur jaune, entre 59 et 369 mm de mercure;
- c.  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ,  $2\text{NH}_3$ , de couleur jaune orange, au-dessus de 369 mm.

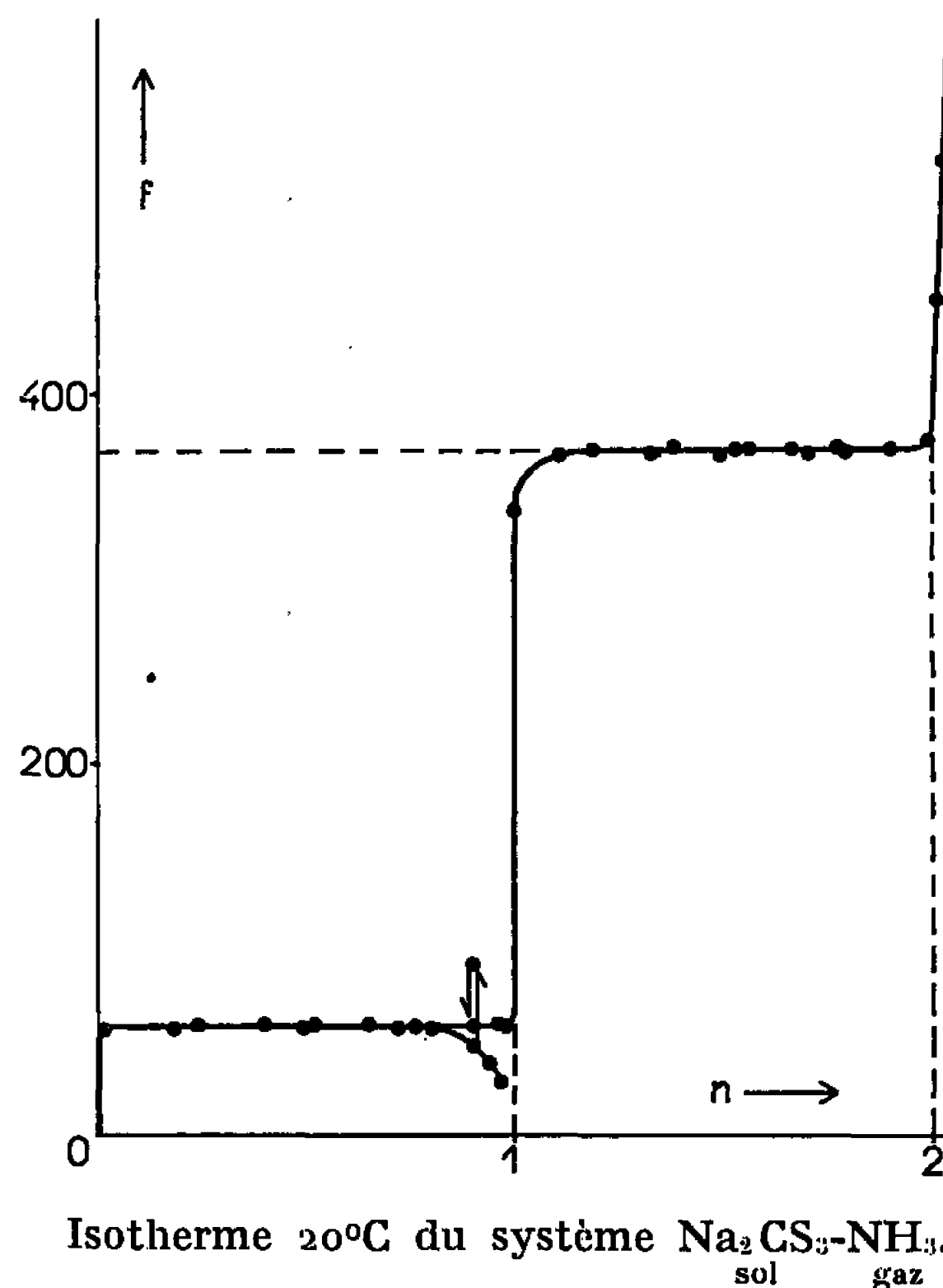


La dissociation de l'ammoniacate  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{NH}_3$  peut se produire avec un retard qui perturbe les équilibres (*fig.*). Il suffit alors de chauffer l'échantillon à  $30^\circ\text{C}$ , puis de revenir à la température de l'isotherme pour retrouver la tension caractéristique de  $59 \pm 1$  mm.

Cette singularité mise à part, les deux équilibres suivants sont mobiles :



Des mesures de tension effectuées entre 10 et  $30^\circ\text{C}$  précisent les courbes respectives de dissociation, qui sont rectilignes en représentation semi-



logarithmique, ce qui autorise le calcul des enthalpies de réaction correspondantes au moyen de l'isochore de Van't Hoff. Nous avons :

pour l'équilibre (I) :

$$\log p_{\text{mm}} = -\frac{3,223 \cdot 10^3}{T} + 12,7696 \quad \text{et} \quad (\Delta H_{\text{I}})_{280}^{300} = -14,7 \pm 0,5 \text{ kcal.mole}^{-1};$$

pour l'équilibre (II) :

$$\log p_{\text{mm}} = -\frac{1,799 \cdot 10^3}{T} + 8,7035 \quad \text{et} \quad (\Delta H_{\text{II}})_{280}^{300} = -8,2 \pm 0,5 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

L'analyse radiocristallographique confirme les résultats de l'étude tensiométrique.



Notons que la variété cristalline rose du trithiocarbonate de sodium donne les mêmes ammoniacates que la variété cristalline brune. Mais une fois un ammoniacate formé, la dissociation fournit toujours la variété brune. C'est l'inverse qui se produit lorsqu'on soumet ce sel de sodium à un cycle d'hydratation par la vapeur d'eau puis de déshydratation. La dissociation d'un hydrate laisse toujours du trithiocarbonate de la variété cristalline rose.

3° Les trithiocarbonates de potassium, de rubidium et de césium donnent chacun un monoammoniacate  $M_2CS_3 \cdot NH_3$ , respectivement jaune pâle, jaune orangé et rose saumon. Au-dessus de 0°C et sous des pressions d'ammoniac atteignant une atmosphère, aucune combinaison plus riche en ammoniac n'est formée. La lenteur avec laquelle les trois systèmes solide-gaz évoluent, par fixation et par perte d'ammoniac, donne à penser que de véritables états d'équilibre ne sont sans doute pas atteints en vase clos, ce qui rend aléatoire la détermination des domaines d'existence des différents composés en fonction de la pression de gaz et de la température.

Les trois ammoniacates sont bien caractérisés par leurs diagrammes Debye-Scherrer. Les diagrammes X d'échantillons dont la teneur moyenne en ammoniac est comprise entre 0 et 1 mole par mole de sel  $M_2CS_3$  ne renferment que les raies du monoammoniacate et du sel  $M_2CS_3$  qui lui correspond. La lenteur des réactions de formation et de dissociation des ammoniacates ne nous semble pas due à l'existence de solutions solides.

Nous avons signalé plus haut que la vapeur d'eau réagit réversiblement avec l'une des deux variétés cristallines connues du trithiocarbonate de sodium, et l'ammoniac avec l'autre. Avec les trithiocarbonates de potassium et de césium, les cycles de formation et de dissociation d'hydrates et d'ammoniacates mettent en cause la même variété cristalline de chacun de deux sels  $M_2CS_3$ .

4° Les trois solides  $K_2CS_3$ ,  $Rb_2CS_3$  et  $Cs_2CS_3$  réagissent avec l'ammoniac, respectivement au-dessus de 250, 270 et 280°C, avec formation de gaz sulfhydrique, de sulfure monométallique et de thiocyanate alcalin.

Variation de poids, analyses chimique et radiocristallographique, montrent que la réaction



est totale si l'opération est effectuée à température croissante et terminée à 350, 370 et 380°C respectivement pour les sels de potassium de rubidium et de césium.

5° Après dissociation de ses ammoniacates par élévation de température, le trithiocarbonate de sodium reste inerte au gaz  $NH_3$  jusqu'à 100°C au moins. Au-dessus et jusqu'à 180°, on constate une perte de poids progressive mais faible des échantillons traités (2 à 3 % du poids initial). A température plus élevée, le trithiocarbonate de sodium se dissocie en



donnant du sulfure de carbone et du sulfure dimétallique <sup>(2)</sup>. En atmosphère d'ammoniac le milieu se complique.

6° Les distances interréticulaires, en angströms, et les intensités relatives des raies Debye-Scherrer principales des composés nouveaux sont rassemblées ci-dessous. Les intensités relatives sont des moyennes de valeurs relevées sur les diffractogrammes d'échantillons de préparation distincte. Mais on ne doit leur accorder qu'une valeur d'appréciation. Car, les propriétés de nos produits sont telles que les plaquettes pour diffractométrie sont préparées dans une boîte sèche remplie de gaz  $\text{NH}_3$ , et protégées de l'humidité atmosphérique sous polyéthylène, de sorte qu'on ne peut pas contrôler la finesse des cristaux. Des orientations préférentielles sont possibles dans ces conditions. Nous n'indiquons pas les distances réticulaires de raies d'intensité plus faible, plus ou moins nombreuses suivant le composé.

$\text{Na}_2\text{CS}_3, \text{NH}_3$  : 5,75 (50); 6,32 (50); 3,41 (80); 2,98 (75); 2,68 (50); 2,547 (100);

$\text{Na}_2\text{CS}_3, 2\text{NH}_3$  : 6,65 (50); 3,13 (100); 2,61 (40); 2,215 (35); 2,100 (30);

$\text{K}_2\text{CS}_3, \text{NH}_3$  : 6,65 (20); 4,37 (20); 3,13 (40); 3,015 (100); 2,910 (80); 2,672 (30); 2,139 (25);

$\text{Rb}_2\text{CS}_3, \text{NH}_3$  : 3,17 (100); 2,81 (70); 2,73 (80); 2,506 (50); 2,246 (40); 2,070 (50);

$\text{Cs}_2\text{CS}_3, \text{NH}_3$  : 3,83 (30); 3,66 (40); 3,41 (35); 3,30 (100); 3,097 (90); 2,820 (70).

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) SILBER et MAURIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 602.

(<sup>2</sup>) MAURIN, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1221.

(<sup>3</sup>) MAURIN et SILBERT, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 99.

(<sup>4</sup>) SILBER, PHILIPPOT et MAURIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4126.

(Laboratoire de chimie minérale C, Faculté des Sciences,  
chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hémipentoxyde d'uranium*. Note (\*) de MM. JEAN-MARIE LEROY et GABRIEL TRIBOT, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du sulfure d'hydrogène sur les oxydes  $U_3O_8$ ,  $UO_3$  amorphe et  $UO_3\alpha$  à la température voisine de l'ambiante a permis d'isoler, de façon certaine pour la première fois à notre connaissance, au cours d'une réaction solide-gaz, l'hémipentoxyde d'uranium, il cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres :  $a = 3,996$ ,  $c = 4,117$ ,  $c/a = 1,030$ . L'hypothèse d'une structure lacunaire explique sa faible stabilité : dismutation à  $250^\circ\text{C}$  en deux phases  $U_3O_8$  et  $U_4O_9$ , oxydation dès la température ordinaire en  $U_5O_{13}$ . Pour des températures supérieures à  $160^\circ\text{C}$  le sulfure d'hydrogène conduit au dioxyde d'uranium.

Le sulfure d'hydrogène possède des propriétés sulfurantes mises à profit dans notre laboratoire : en solution pour la substitution de l'oxygène par le soufre dans des anions oxygénés contenant un métal de transition [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], à l'état solide pour former des sulfures à partir de sulfates métalliques (<sup>3</sup>). Par contre son caractère réducteur se manifeste généralement, dans les réactions solide-gaz, à des températures bien inférieures à celles indiquées pour les réductions sous hydrogène (<sup>4</sup>). De ce fait nous avons étudié l'action du sulfure d'hydrogène sur les oxydes  $U_3O_8$ ,  $UO_3\alpha$  et  $UO_3$  amorphe.

Pour des traitements isothermes, compris entre 0 et  $140^\circ\text{C}$ , le sulfure d'hydrogène réagit avec l'oxyde  $U_3O_8$  pour donner un composé violet, de spectre de diffraction X identique à celui attribué, par Ippolitova et coll. (<sup>5</sup>), à l'oxyde  $U_2O_5$ , préparé par précipitation à partir d'une solution sulfurique de  $U_3O_8$ .

$d$  (Å) : 5,72 (tf); 4,12 (m); 3,40 (F); 2,996 (tf); 2,631 (I); 2,058 (tf); 1,965 (F); 1,775 (I); 1,762 (I); 1,702 (m); 1,574 (F); 1,420 (F); 1,373 (f); 1,312 (F); 1,286 (m); 1,272 (F); 1,219 (F).

L'analyse chimique indique la présence de soufre dans le composé et un rapport O/U très voisin de 2,50. Le pourcentage de soufre est fonction du temps de passage du sulfure d'hydrogène et de la température à laquelle s'effectue la réaction : il s'agit de soufre absorbé, éliminé en presque totalité par lavage au sulfure de carbone dans un soxhlet. Les analyses chimiques et cristallographiques du résidu ainsi obtenu confirment qu'il s'agit de l'hémipentoxyde d'uranium.

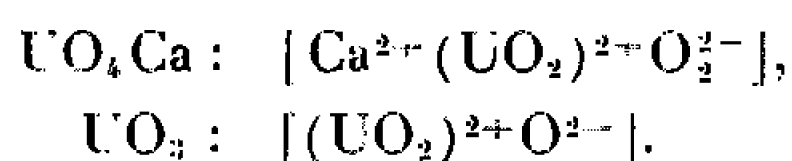
L'action du sulfure d'hydrogène sur  $UO_3\alpha$  débute vers  $80^\circ\text{C}$  et aboutit également à l'oxyde  $U_2O_5$ . Comme dans le cas précédent on observe une absorption de soufre libre qui est éliminé au sulfure de carbone. Dans un stade intermédiaire le composé prend une teinte verte caractéristique de l'oxyde  $U_3O_8$ . Cependant les diverses tentatives pour identifier cette phase par diffraction X sont restées négatives : le produit est amorphe



en raison de la température des expériences, mais il est pourtant vraisemblable de supposer la formation intermédiaire de cet oxyde.

Pour le trioxyde amorphe la réaction a été effectuée à 0°C et aboutit à un composé pyrophorique : l'absorption de soufre est beaucoup plus importante que précédemment et avoisine 7 à 8 atomes de soufre par atome d'uranium. L'hémipentoxyde d'uranium est mis en évidence par les analyses chimiques et cristallographiques effectuées à l'abri de l'air. Sans ces précautions le composé brûle pour donner le dioxyde d'uranium : ce phénomène s'explique par la grande quantité, à l'intérieur de la substance, de soufre divisé qui s'oxyde en gaz sulfureux avec un dégagement important de chaleur. Cette élévation de température, environ 300°C, provoque la réduction de l'hémipentoxyde en dioxyde par le gaz sulfureux naissant au sein même de la substance.

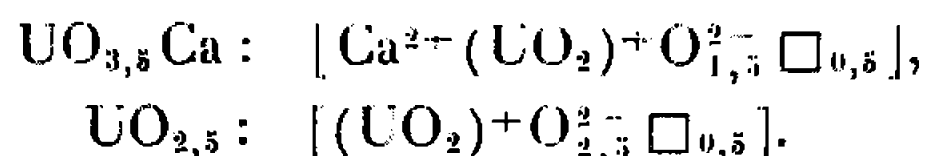
Le domaine d'existence de cette phase  $U_2O_5$  semble compris entre  $UO_{2,49}$  et  $UO_{2,33}$ . L'hémipentoxyde d'uranium cristallise dans le système hexagonal. A la température de 20°C, les paramètres de la maille ont pour valeurs  $a = 3,996$ ,  $c = 4,117$ ,  $c/a = 1,030$ . Ces résultats concordent avec ceux d'Ippolitova et coll. Il est intéressant de comparer les paramètres de l'oxyde  $U_2O_5$  avec ceux de  $UO_3 \cdot x$  :  $a = 3,971$ ,  $c = 4,168$  <sup>(6)</sup> et ceux de  $U_3O_8$  forme hexagonale :  $a = 3,87$ ,  $c = 4,15$  <sup>(7)</sup>. La similitude des structures de  $UO_3$  et  $UO_4Ca$  :



(□ représentant une lacune d'oxygène) qui correspondent au degré d'oxydation 6 de l'uranium nous incite à comparer  $U_2O_5$  à  $UO_{3,5}Ca$  qui est un dérivé d'uranium pentavalent, comme l'a montré Zachariasen <sup>(8)</sup>. Le changement de valence de l'uranium selon la réaction



permet d'enlever de l'oxygène sans changer la structure



Cette structure lacunaire expliquerait la faible stabilité de l'hémipentoxyde d'uranium et l'insertion dans le réseau de soufre inexpugnable par le sulfure de carbone.

L'évolution thermique sous vide de l'hémipentoxyde d'uranium est marquée vers 250°C par une perte de poids, correspondant au soufre absorbé, accompagnée d'un faible phénomène exothermique montrant la dismutation de l'hémipentoxyde en deux phases :  $U_3O_8$  et  $U_4O_9$ , caractérisées par diffraction X.

A la température ambiante l'hémipentoxyde d'uranium s'oxyde lentement en  $U_5O_{13}$ , la réaction n'est décelable par diffraction X qu'après



une vingtaine d'heures et elle est complète après 50 h environ. Sous oxygène à température croissante, de 50°C/h,  $\text{UO}_{2,50}$  s'oxyde entre 110 et 160°C pour donner l'oxyde  $\text{UO}_{2,60}$ . Cette oxydation est en partie masquée sur la courbe thermopondérale par le départ du soufre, en raison du très faible gain d'oxygène. La courbe d'analyse thermique différentielle présente un net effet exothermique entre 120 et 165°C et la diffraction X confirme ce changement de phase. Il faut noter la similitude avec les travaux d'Ippolitova et coll. : le faible pourcentage d'eau absorbée par leur composé ne part qu'au moment de son oxydation. Le deuxième stade de la réaction est l'oxydation de la phase  $\text{U}_3\text{O}_{13}$  en oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  entre 300 et 400°C.

Il est peu vraisemblable que l'hémipentoxyde d'uranium puisse être préparé par action de l'hydrogène sur  $\text{UO}_3$  ou  $\text{U}_3\text{O}_8$  car pour ce dernier oxyde la réaction ne commence qu'à 360°C et, à cette température l'hémipentoxyde est déjà dismuté. Par contre à 160°C le sulfure d'hydrogène réduit l'hémipentoxyde en dioxyde d'uranium. Il est difficile d'affirmer la formation intermédiaire de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  car les composés obtenus dans ce domaine de température sont mal cristallisés et leurs spectres à larges raies excluent toute possibilité de caractériser la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  étant donnée la très faible différence de paramètre avec la phase  $\text{UO}_2$ .

*En conclusion*, l'action du sulfure d'hydrogène sur les oxydes  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$  amorphe et  $\text{UO}_3\alpha$  à température voisine de l'ambiante a permis d'isoler, de façon certaine pour la première fois à notre connaissance, au cours d'une réaction solide-gaz l'hémipentoxyde d'uranium, il cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres  $a = 3,996$ ,  $c = 4,117$ ,  $c/a = 1,030$ . L'hypothèse d'une structure lacunaire explique sa faible stabilité : dismutation à 250°C en deux phases  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$ , oxydation dès la température ordinaire en  $\text{U}_3\text{O}_{13}$ . Pour des températures supérieures à 160°C le sulfure d'hydrogène conduit au dioxyde d'uranium. Des travaux en cours sur différents autres composés prouvent que le sulfure d'hydrogène permet la préparation à basse température d'oxydes nouveaux, de faible stabilité thermique, inaccessibles par les méthodes habituelles de l'état solide et, semble le réducteur efficace et approprié pour l'obtention des composés de métaux de transition de degré d'oxydation intermédiaire et de dismutation facile.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) J. C. BERNARD et G. TRIDOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1961, p. 810, 813 et 818.

(<sup>2</sup>) A. BUISINE et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2720.

(<sup>3</sup>) J. TUDO et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3602.

(<sup>4</sup>) J. M. LEROY et G. TRIDOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1178.

(<sup>5</sup>) KUZ'MICHEVA, ROZANOVA, KOVBA et IPPOLITOVA, *Vestn. Mosk. Univ.*, Ser. II, Khim., 20 (2), 1965, p. 39.

(<sup>6</sup>) ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 265 et 281.

(<sup>7</sup>) MILNE, *Amer. Min.*, 36, 1951, p. 415.

(Chimie minérale appliquée, Faculté des Sciences,  
104, rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention de bore pur par réduction du chlorure de bore par le zinc.* Note (\*) de M. **PHILIPPE PICHAT**, présentée par M. Georges Champetier.

On prépare du bore pur en réduisant le chlorure de bore par le zinc à 850°C. Le rendement de la réaction par rapport au chlorure de bore et par rapport au zinc est voisin de 95 %. La teneur maximale en impuretés du bore obtenu (0,5 %) est sensiblement égale à celle du chlorure de bore utilisé.

Plusieurs auteurs [(<sup>1</sup>) à (<sup>6</sup>)] ont essayé récemment de préparer du bore en réduisant le chlorure de bore par un métal :



mais le bore qu'ils obtiennent contient au moins 4 % et parfois jusqu'à 10 % d'impuretés, notamment du silicium et de l'oxygène.

Ceci s'explique puisque nous avons observé que, dès 600°C, le chlorure de bore et le bore attaquent les réfractaires de silice utilisés en libérant du silicium et de l'anhydride borique (<sup>7</sup>).

Nous avons donc déterminé les éléments qui permettraient de réduire le chlorure de bore en bore élémentaire et les températures auxquelles il faudrait opérer. Nous n'avons pas étudié la réduction du chlorure de bore par l'hydrogène puisque cette réaction se produit seulement vers 1450°C et avec un mauvais rendement [(<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)]. Les calculs ont été effectués à 500, 700, 900, 1100, 1300, 1500 et 1700°K pour les éléments suivants : Al, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sn, Ti, Zn. Cette étude montre que le zinc est sans doute un des réducteurs les plus intéressants : d'une part, la réaction est théoriquement possible dès la température ordinaire; d'autre part, le chlorure de zinc est plus volatil que le zinc; enfin il semble que le zinc ne forme pas de borures stables à température élevée (<sup>10</sup>).

De façon à éviter l'attaque des réfractaires, nous opérons dans un tube de silice transparente de 1 m de longueur et de 45-50 mm de diamètre, refroidi par aspersion d'eau, et parcouru par un courant de chlorure de bore. A l'intérieur de ce tube est posé, sur un support de nitrure de bore ou sur un support de cuivre refroidi par circulation d'eau, un tube de carbone vitreux (18-21 mm de diamètre, 125 mm de longueur) chauffé par haute fréquence. Dans ce tube est disposée une nacelle de carbone vitreux qui contient du zinc.

Il est également possible de faire dégager le chlorure de bore au fond d'un bain de zinc fondu en opérant dans un appareil constitué par un cylindre de pyrex (hauteur : 650 mm; diamètre : 150 mm) refroidi par un



ruissellement d'eau, fermé à ses deux extrémités par des flasques métalliques également refroidis; l'étanchéité entre les flasques et le cylindre est assurée par des joints toriques en caoutchouc fluoré. Un creuset de carbone vitreux contenant le zinc est suspendu au flasque supérieur par les fils de tungstène. Il est chauffé par haute fréquence, les spires inductrices traversant le flasque inférieur. Le flasque supérieur est muni d'un joint coulissant en caoutchouc fluoré qui permet de déplacer suivant l'axe vertical de l'appareil un cylindre de cuivre refroidi par circulation d'eau et auquel est ajusté un tube de carbone vitreux. Ce tube de carbone vitreux peut ainsi pénétrer jusqu'au fond du creuset pour y amener le chlorure de bore.

Dans un cas comme dans l'autre, la concentration en chlorure de bore dans le volume réactionnel est toujours très supérieure à celle de chlorure de zinc puisque ce dernier se condense rapidement et de façon continue sur les parois froides. Ceci a une influence favorable sur la vitesse de la réaction et sur le déplacement de l'équilibre dans le sens souhaité.

Nous avons pu observer que, dans ces conditions, le zinc réduit le chlorure de bore dès son point de fusion ( $420^{\circ}\text{C}$ ), mais que la réaction est alors rapidement arrêtée par la formation d'une couche imperméable de chlorure de zinc et de bore. A  $850^{\circ}\text{C}$ , par contre, la réaction est continue. Le bore obtenu à cette température contient environ 2 % de zinc qu'on élimine ensuite par chauffage à  $1400^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h en atmosphère d'argon.

Le rendement de la réaction est de l'ordre de 95 % tant par rapport au zinc que par rapport au chlorure de bore.

Les échantillons de bore que nous avons ainsi préparés titrent au moins 95,5 % et contiennent les impuretés suivantes :

$\text{O}_2 \leq 4\,600 \cdot 10^{-6}$ ,	$\text{Fe} \leq 80 \cdot 10^{-6}$ ,
$\text{C} \leq 180 \quad \text{»}$	$\text{Al} \leq 20 \quad \text{»}$
$\text{Mg} \leq 20 \quad \text{»}$	$\text{Cu} \leq 20 \quad \text{»}$
$\text{Si} \leq 20 \quad \text{»}$	$\text{Zn} \leq 30 \quad \text{»}$

Nous avons utilisé pour ceci du trichlorure de bore contenant 0,5 % d'impuretés (chlorure de carbonyle, gaz carbonique, oxygène, trifluorure de bore, magnésium, silicium, fer, aluminium et cuivre) et du zinc contenant  $10 \cdot 10^{-6}$  d'impuretés métalliques (dont  $4 \cdot 10^{-6}$  de fer).

Nous avons dosé le magnésium, le silicium, le fer, l'aluminium et le cuivre par spectrographie d'émission; le carbone, après transformation en sulfure de carbone, par spectrophotométrie d'absorption; l'oxygène et le zinc par activation (<sup>11</sup>).

La teneur totale en oxygène et en carbone des échantillons obtenus étant sensiblement égale à celle du chlorure de bore et du zinc utilisés (0,4 % au minimum), notre mode opératoire ne provoque donc pas de



pollution appréciable des corps mis en œuvre. Notons que les auteurs qui signalent avoir préparé du bore de pureté très élevée n'ont souvent pas dosé l'oxygène, le carbone et l'hydrogène contenus dans leurs échantillons.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) A. DI LORETO, *Énergie nucléaire*, 6, n° 61, 1959, p. 289.

(<sup>2</sup>) KEI HIGOSHI, *Kyûshû Kozan Gakhai-Shi*, 29, 1961, p. 209-214 et 312-318.

(<sup>3</sup>) ITO HISASHI, *Nippon Kogyo Kaishi*, 79, 1962, p. 667-672.

(<sup>4</sup>) ITO HISASHI, KEI HIGOSHI et KENSI MOSUTA, *Kyûshû Kozan Gakhai-Shi*, 31, 1964, p. 390-393.

(<sup>5</sup>) D. Z. HOBBS, T. T. CAMPBELL et F. E. BLOCK, *U.S. Bur. Mines Rept. Invert*, n° 6456, 1964.

(<sup>6</sup>) T. PHEODROV, PH. SHAMAREI, T. NISELSON et I. PETROSEVITCH, *Zhur. Neorg. Khim.* 5, 1960, p. 226-228.

(<sup>7</sup>) J. CUEILLERON et PH. PICHAT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 290.

(<sup>8</sup>) A. CHRÉTIEN, *Le bore, Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1961,

(<sup>9</sup>) A. E. NEWKIRK, *Boron, Metallo-Boron compounds and boranes*, Interscience Publ., New-York, 1964, p. 233-299.

(<sup>10</sup>) M. PICON, PH. PICHAT et J. CUEILLERON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5877.

(<sup>11</sup>) H. LEPETIT et J. TOUSSET, *Journées radiochimiques de Lyon*, Institut de Physique nucléaire, 13 mai 1965.

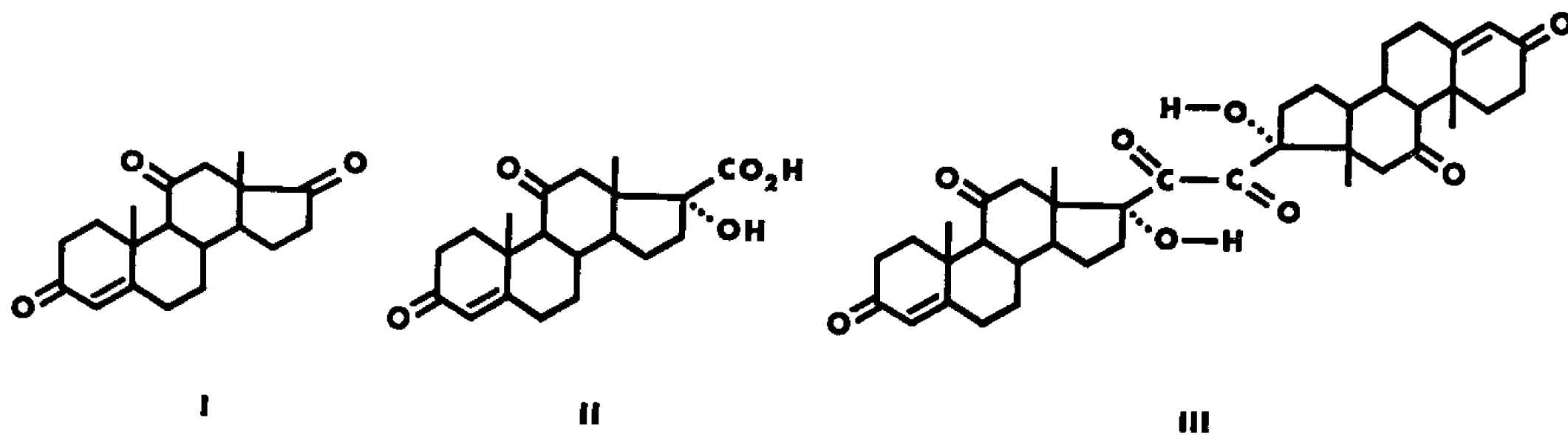
(Faculté des Sciences de Lyon,  
43, boulevard du 11-Novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Un stéroïde dimère issu de la cortisone : ses propriétés inhibitrices à l'égard d'une déshydrogénation fermentaire.* Note (\*) de MM. LÉON VELLUZ, Membre de l'Académie, LUCIEN PÉNASSE, GÉRARD NOMINÉ, GASTON AMIARD, PIERRE BARTHÉLÉMY et VESPERTO TORELLI.

La relative labilité des 17-cétols stéroïdes a déjà fait l'objet d'études dans notre laboratoire : en milieu alcalin et en présence d'oxygène, la chaîne latérale subit diverses dégradations qui conduisent notamment à l'acide 17-carboxylique (<sup>1</sup>). Reprenant l'examen de ces réactions dans le cas particulier de la cortisone, nous venons d'obtenir de nouveaux résultats. Après séparation de la fraction acide attendue (60 %) nous avons pu isoler en effet, à côté de l'adrénostérone (I) (5 à 20 %), le stéroïde dimère (2 %) qui fait l'objet de la présente Note.

A. Les liqueurs alcalines soumises aux traitements usuels ont fourni comme prévu l'acide 3.11-dioxo 17  $\alpha$ -hydroxy androsta 4-ène 17-carboxylique (II) (60 %). La partie neutre a été chromatographiée en dioxane-chloroforme (1 : 3) sur kieselgel H. On sépare d'abord l'adrénostérone (I) (4 %) puis la nouvelle substance qu'on cristallise en éther (2 %). Par recristallisation en chloroforme-méthanol on obtient des cristaux en losanges incolores, F 345-350° (fusion instantanée sur bloc Maquenne à feuille d'or);  $[\alpha]_D^{25} + 193^\circ \pm 3$  ( $c = 0,5$  %, CHCl<sub>3</sub>). Analyse : C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub> = 658,80. Calculé %, C 72,92; H 7,65; trouvé %, C 72,7; H 7,6.



La détermination de la masse moléculaire selon Rast (trouvé : 610-616) et l'analyse centésimale suggéraient déjà un doublement de la molécule au niveau du carbonyle en 20, avec perte du carbone 21 et formation d'une  $\alpha$ -dicétone (III). L'étude physique de la nouvelle substance s'est montrée en faveur d'une telle structure.

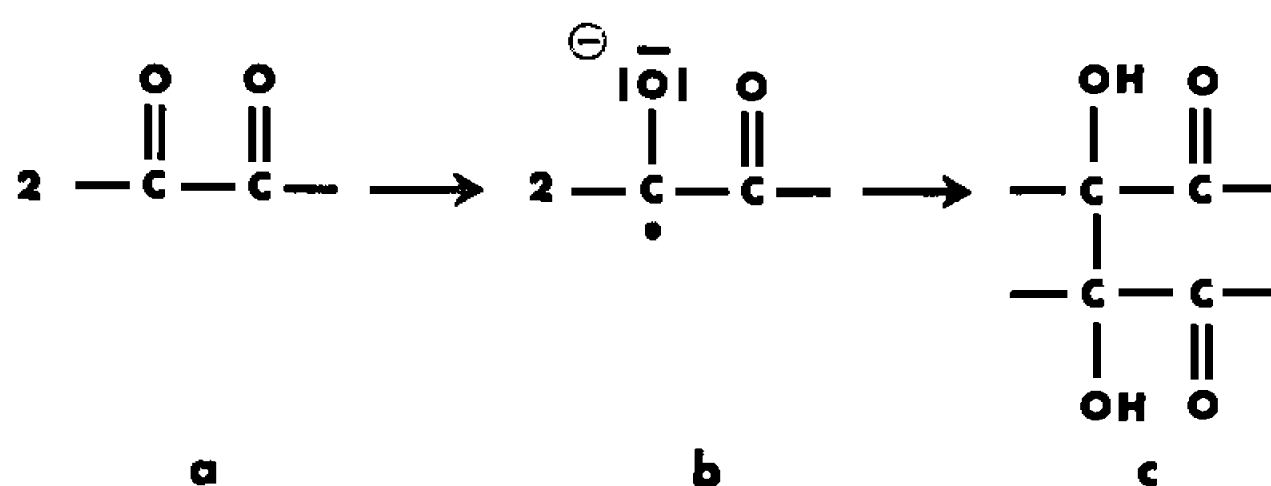
Le spectre infrarouge en chloroforme indique la présence de la 3-cétone 4-éthylénique, de la 11-cétone et des groupes hydroxyles complètement associés. Cette dernière caractéristique s'accorde avec la structure *s-trans* des groupes carbonyles en 20, les liaisons hydrogène intéressant l'hydroxyle



en 17 d'un reste stéroïde et le carbonyle en 20 de l'autre. Le groupe  $\alpha$ -dicétonique se manifeste ici par une bande d'absorption à  $1705\text{ cm}^{-1}$  avec épaulement à  $1730$ .

L'absorption ultraviolette correspond bien à un di-[3.11-dioxo androsta 4-ène] ( $\lambda = 238\text{ m}\mu$ ,  $\varepsilon = 31\,800$  en éthanol), ce que montre encore la résonance magnétique nucléaire en  $\text{CDCl}_3$ . Celle-ci décèle la présence du proton éthylénique en 4 ( $\tau = 4,25$ ); le 19-méthyle absorbe à  $\tau = 8,58$ , fréquence normale pour un 3.11-dioxo androsta 4-ène. La fréquence du 18-méthyle ( $\tau = 9,27$ ) est proche de celle observée pour les 17  $\alpha$ -hydroxy stéroïdes 11.20-diones. On observe aussi la présence d'hydroxyle ( $\tau \sim 5,87$ ), échangeable par  $\text{D}_2\text{O}$ .

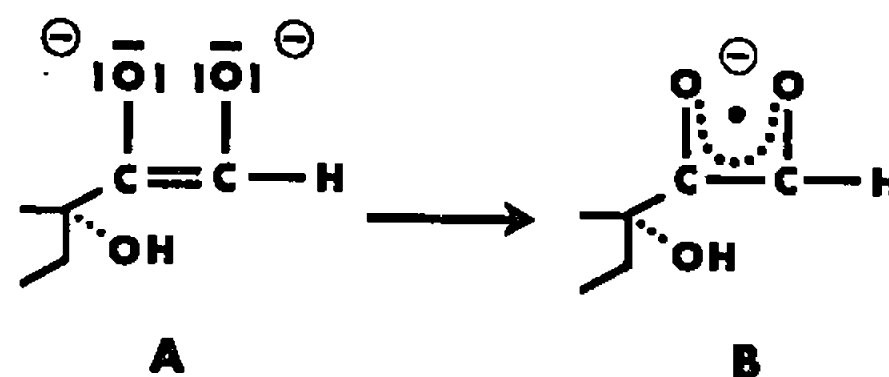
Enfin, la présence de l' $\alpha$ -dicétone est nette en polarographie. Aux différents pH étudiés, on observe une ou plusieurs vagues de réduction à des potentiels nettement plus positifs que ceux où se réduisent la 3-cétone 4-éthylénique ou les 20.21-cétols. Ainsi, en tampon acétique (solvant éthanol 85 %, 0,1 M LiCl, pH apparent  $\sim 6,3$ ), on trouve  $E_{1/2} = -0,79\text{ V}$  par rapport à une électrode au calomel-KCl saturé. L'électrolyse au palier de cette vague correspond environ à 2 F/mole, ce qui indique que la réduction de la dicétone consomme deux électrons. Comme la réduction électrochimique des  $\alpha$ -dicétones n'exige dans le cas général qu'un électron par mole et comporte un doublement radicalique ( $a \rightarrow b \rightarrow c$ ), il faut ainsi admettre pour la structure envisagée qu'un tel doublement est contrarié par l'empêchement stérique et que la réduction électrolytique procède plus loin.



En bref, les éléments de structure suivants : 3-cétone 4-éthylénique, 11-cétone, 17 $\alpha$ -hydroxyle, 18 et 19-méthyles, sont décelés par leurs retentissements caractéristiques en infrarouge, en ultraviolet et en résonance magnétique nucléaire. L'enchaînement  $\alpha$ -dicétonique est indiqué par la polarographie. La spectrographie de masse à haute résolution confirme encore, par le pic moléculaire situé à 658,347, la formule brute de la substance  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_8$ ,  $M = 658,35$ . Le pic parent à 122 est caractéristique de l'enchaînement 4-ène 3.11-dione et les autres pics principaux situés à 640, 346, 330, 300, 284, 258, 189, 163, 161, 147, 136, 135, sont compatibles avec la structure proposée.



Nous attribuons finalement à la substance ici décrite la structure d'une *di*-[3.11-dioxo 17 $\alpha$ -hydroxy androsta 4-ène 17-yl] dicétone (III). Il est permis d'invoquer, pour sa formation, l'intervention de l'oxygène sur le dianion A oxydé en un anion radical B capable de se dimériser par couplage au niveau du carbone 20.



B. L'étude du nouveau dimère a révélé de façon imprévue son effet inhibiteur à l'égard de la déshydrogénation fermentaire. Un exemple de ce singulier phénomène est notamment fourni par la déshydrogénation de la cortisone en 1-2, à l'aide d'*Arthrobacter simplex* (<sup>2</sup>).

On ensemence, à l'aide de 0,5 cm<sup>3</sup> d'une suspension d'*Arthrobacter simplex* ATCC n° 6946 à 5.10<sup>6</sup> germes/cm<sup>3</sup>, 100 cm<sup>3</sup> d'un milieu de culture stérile contenant par litre 5 g de peptone bactériologique, 1,5 g d'extrait de levure, 3,5 g de chlorure de sodium et 2 g de glucose. Après 24 h d'incubation aérobie sous agitation à 30°, on obtient une culture homogène d'une densité voisine de 1.10<sup>10</sup> germes/cm<sup>3</sup>. On introduit alors 1 g de cortisone dans 100 cm<sup>3</sup> de culture diluée au 1/10 et poursuit l'incubation.

Dans des essais parallèles, on introduit en même temps que la cortisone des quantités variables du stéroïde inhibiteur (III). Après 15 à 48 h de fermentation, on effectue les prélèvements et détermine par dichroïsme circulaire optique (<sup>3</sup>) la quantité de  $\Delta^1$ -cortisone formée à partir de la cortisone mise en œuvre. Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Quantité d'inhibiteur ( $\mu$ g/cm <sup>3</sup> ).	Temps de fermentation (h).	Taux de déshydrogénation (%).
0.....	16	51,5
0.....	19	61,5
0.....	24	80
1.....	48	80
10.....	48	5
100.....	16	3,7

L'inhibition ici décrite à l'égard de la déshydrogénation par *Arthrobacter simplex* apparaît presque totale pour une concentration de 1,5.10<sup>-5</sup> M, en présence d'un excès de substrat. Son intensité suggère d'ores et déjà,



semble-t-il, de développer l'étude jusqu'ici inédite de la dimérisation stéroïde et de ses corrélations biochimiques.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) L. VELLUZ, A. PETIT, M. PESEZ et R. BERRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 123; cf. également M. PESEZ et J. BARTOS, *Ann. Pharm. Fr.*, 20, 1962, p. 60.

(<sup>2</sup>) A. NOBILE, W. CHARNEY, P. L. PERLMAN, H. L. HERZOG, C. C. PAYNE, M. E. TULLY, M. A. JEVNIK et E. B. HERSHBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4184.

(<sup>3</sup>) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603 et 77, 1965, p. 842; cf. également M. PESEZ et J. BARTOS, *Ann. Pharm. Fr.*, 22, 1964, p. 675.

(35, boulevard des Invalides, Paris, 7<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du magnésium dans des réactions organomagnésiennes sur des cétones mésoanthracéniques*. Note (\*) de MM. **JEAN-GUY FAUGÈRE**, **RAYMOND CALAS** et **ROBERT LALANDE**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le bromure de phénylmagnésium et l'iodure de méthylmagnésium ne réagissent pas avec le benzoyl-9 et l'acétyl-9 anthracène, mais, en présence de magnésium, ils réduisent ces composés en dicétones dihydrodianthranyliques. Le bromure d'éthylmagnésium réagit sur les cétones précédentes pour conduire aux mêmes produits de condensation mais les rendements sont fortement augmentés par l'addition de magnésium.

La présence de magnésium en excès dans une réaction magnésienne peut avoir une influence considérable. Quelques auteurs ont déjà signalé son importance dans des réactions anormales. L'action du bromure de phénylmagnésium sur l'orthotoluate d'éthyle conduit normalement à un alcool tertiaire mais Boyd <sup>(1)</sup> observe la formation d'un pinacol lorsqu'il ajoute du magnésium. De même, plusieurs auteurs [<sup>(2)</sup> à <sup>(6)</sup>], par action de divers organomagnésiens mixtes sur la benzophénone, obtiennent, en présence de magnésium, le benzopinacol en plus des alcools tertiaires correspondants.

Nous avons pu montrer que le magnésium présent dans le milieu exerçait également une influence capitale dans des réactions magnésiennes sur des cétones mésoanthracéniques.

**ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM.** — Julian <sup>(7)</sup> avait constaté que l'action du bromure de phénylmagnésium sur le benzoyl-9 anthracène ne produisait ni alcool, ni pinacol, mais un composé de dihydrodimérisation, le dibenzoyl-9.9' tétrahydro-9.9'.10.10' dianthranyle-10.10' (II a) déjà obtenu par Cook <sup>(8)</sup> lors de l'hydrogénation du benzoyl-9 anthracène.

Lorsque nous avons voulu refaire l'expérience de Julian, avec une solution organomagnésienne siphonnée et filtrée, nous n'avons pas isolé de produit de condensation et le benzoyl-9 anthracène a pu être récupéré intégralement.

Pour obtenir le composé (II a) nous avons dû ajouter du magnésium métallique au milieu réactionnel.

La réaction effectuée sous l'influence de rayons ultraviolets ou en présence de chlorure de cobalt provoque également la formation de (II a) (F 315°); cependant, dans ce dernier cas, les rendements sont nettement inférieurs (tableau I).

*Analyse de (II a)* :  $C_{42}H_{30}O_2$ , calculé %, C 89,05; H 5,3; O 5,65; trouvé %, C 88,88; H 5,17; O 5,56.

De la même façon, l'acétyl-9 anthracène n'est réduit en diacétyl-9.9' tétrahydro-9.9'.10.10' dianthranyle-10.10' (II b) (F 295°) que si le milieu réactionnel renferme du magnésium en excès (tableau I).



TABLEAU I.  
*Action du bromure de phénylmagnésium.*

Cétone.	<i>n</i> .	En présence de	Rendement en II (%)
Benzoyl-9 anthracène . . . . .	{ 3	—	0
	{ 3	Mg	28
	{ 3	Ultraviolet	26
	{ 3	Co Cl <sub>2</sub>	6
Acétyl-9 anthracène . . . . .	{ 3	—	0
	{ 3	Mg	3,5
	{ 3	Co Cl <sub>2</sub>	3

*n*, rapport du nombre de moles d'organomagnésien au nombre de moles de cétone.  
II, dicétones dihydrodianthranyliques.

*Analyse de (II b)* : C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, calculé %, C 86,88; H 5,88; O 7,24; trouvé %, C 85,86; H 6,01; O 7,28.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM. — Julian n'avait pas observé de réaction lors de la condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur le benzoyl-9 anthracène. Cependant, cet organomagnésien réduit les deux cétones, benzoyl et acétyl-9 anthracène, en leurs dérivés dihydrodianthranyliques mais seulement en présence de magnésium. Les rayons ultraviolets et le chlorure de cobalt sont cette fois sans action (tableau II).

TABLEAU II.  
*Action de l'iodure de méthylmagnésium.*

Cétone.	<i>n</i> .	En présence de	Rendement en II (%)
Benzoyl-9 anthracène . . . . .	{ 4	—	0
	{ 4	Mg	16
	{ 4	Co Cl <sub>2</sub>	0
	{ 4	Ultraviolet	0
Acétyl-9 anthracène . . . . .	{ 3,3	—	0
	{ 3,3	Mg	3

Notons que Malinovski (9) n'a pu décomposer l'iodure de méthylmagnésium par irradiation ultraviolette, alors que dans les mêmes conditions le bromure de phénylmagnésium et le bromure d'éthylmagnésium subissent une dissociation homolytique.

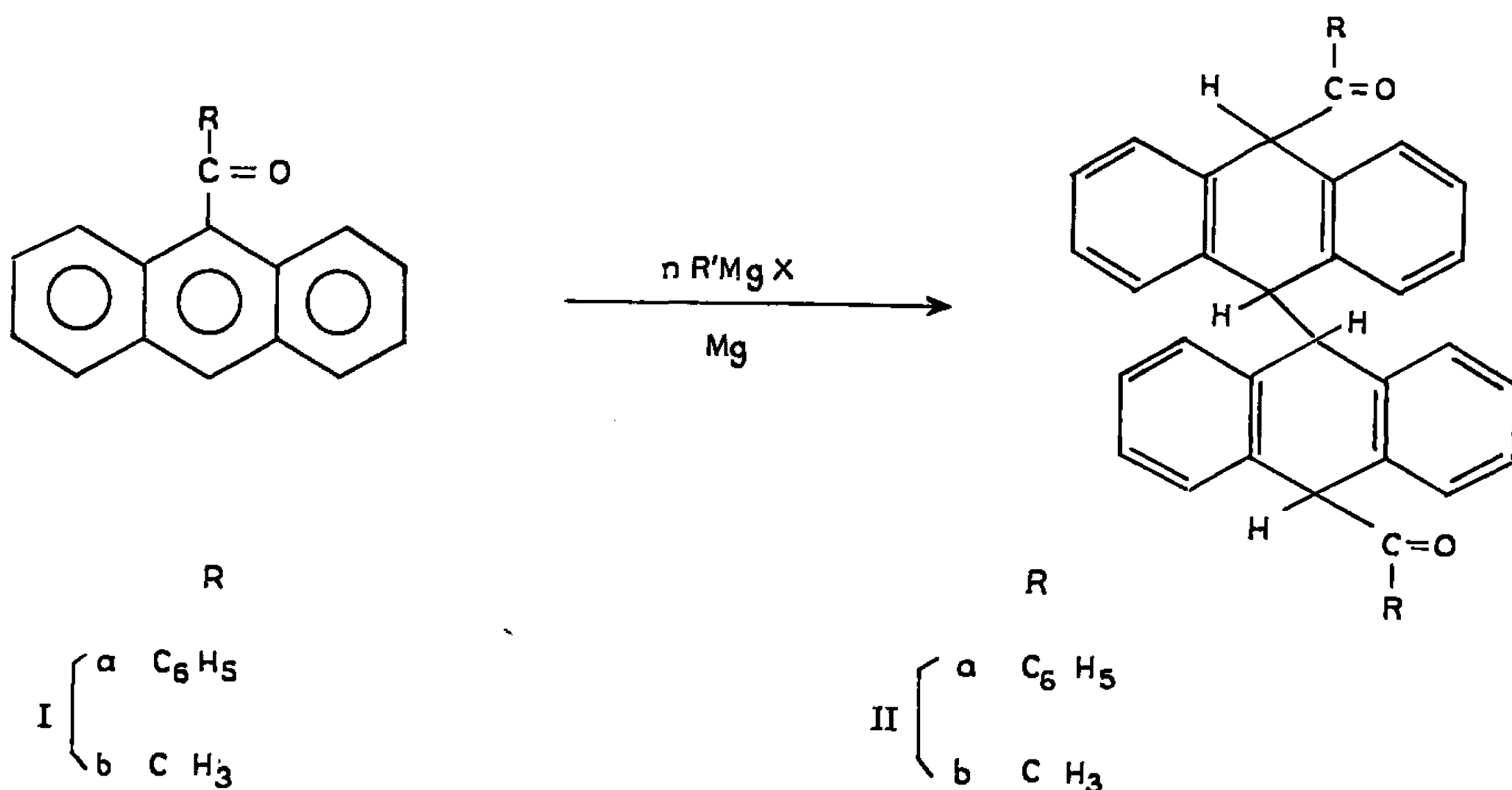
ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM. — Il réagit différemment puisque les dicétones dihydrodianthranyliques sont formées même en l'absence de magnésium. Cependant les rendements en produit de condensation sont fortement augmentés si l'on ajoute du magnésium à la solution (tableau III).

*Mécanismes réactionnels* : 1° *Cas du bromure de phénylmagnésium et de l'iodure de méthylmagnésium.* — L'influence du chlorure de cobalt et des rayons ultraviolets ne paraît laisser aucun doute quant au mécanisme radicalaire de formation de (Ha) lors de la condensation du bromure



TABLEAU III.  
Action du bromure d'éthylmagnésium.

Cétone.	Solvant.	<i>n</i> .	En présence de	Rendement en II (%)
Benzoyl-9 anthracène . . . . .	Éther	4	—	20
		4	Ultraviolet	25
		4	Mg	58
		4	CoCl <sub>2</sub>	0
	THF	4	—	31
		4	Mg	50
Acétyl-9 anthracène . . . . .	Éther	7,5	—	21
		7,5	Mg	24
	THF	7,5	—	8
		7,5	Mg	8



de phénylmagnésium. Il en serait de même dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium. On peut donc penser que le rôle du magnésium est de provoquer la formation de radicaux libres responsables de la réaction.

2° *Cas du bromure d'éthylmagnésium.* — Il est vraisemblable qu'il réagit suivant deux mécanismes :

- un mécanisme radicalaire catalysé par le magnésium;
- un mécanisme polaire dû à un hydrogène activé en  $\beta$  du magnésium suivant l'hypothèse de Whitmore (<sup>10</sup>).

L'étude des gaz dégagés et des composés formés à différentes étapes de la réaction nous a permis de mettre en évidence l'existence de ce double mécanisme.

En effet :

1° Il ne se dégage que de l'éthylène quand la réaction est effectuée sans magnésium car seul le mécanisme polaire doit intervenir.



2° Si l'on ajoute du magnésium dans le milieu, il se dégage environ deux fois plus d'éthylène que d'éthane, ce qui correspondrait à l'apparition du radical éthyle.

Rappelons que par condensation du bromure de benzylmagnésium sur le benzoyl-9 anthracène, Rio <sup>(11)</sup> avait obtenu deux composés d'addition : le benzoyl-9 benzyl-10 dihydro-9.10 anthracène et le (benzyl-4 benzoyl)-9 anthracène. Avec les magnésiens méthylé, phénylé et éthylé, ce genre d'addition n'est pas observé car le temps de vie des radicaux libres formés doit être trop faible pour qu'ils puissent venir se fixer sur les positions para : ils sont susceptibles, suivant les cas, de subir une duplication, une dismutation ou de réagir avec le solvant.

Une étude détaillée des mécanismes proposés sera publiée ultérieurement.

L'influence du magnésium dans d'autres réactions magnésiennes est actuellement en cours d'étude. Il est possible qu'un certain nombre de ces réactions procédant d'un mécanisme radicalaire doivent être à nouveau envisagées dans cette optique.

REMARQUE. — Les résultats consignés dans les tableaux I, II et III ont été obtenus avec des solutions magnésiennes préparées à partir de magnésium à 99,8 %.

Avec du magnésium hautement purifié que nous a procuré M. le Professeur Chaudron, les rendements obtenus sont sensiblement les mêmes.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) P. R. BOYD et H. H. HATT, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 3898.

(2) J. SCHMIDLIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 39, 1906, p. 4198.

(3) R. LAGRAVE, *Ann. Chim.*, 10, 1927, p. 363.

(4) A. E. ARBUZOV et B. A. ARBUZOVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 2, 1932, p. 388.

(5) W. C. DAVIES, R. S. DIXON et W. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1916.

(6) M. GILMAN et R. E. FOTIERGILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1929, p. 3149.

(7) P. L. JULIAN, W. COLE et J. J. LOOKES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2508.

(8) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2170.

(9) M. S. MALINOVSKI et A. A. YAVOROVSKI, *Zh. Obshch. Khim.*, 25, 1955, p. 921.

(10) F. C. WHITMORE, *Meeting of the Amer. Chem. Soc.*, Atlantic City, avril 1943.

(11) G. RIO et B. SILLION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 437.

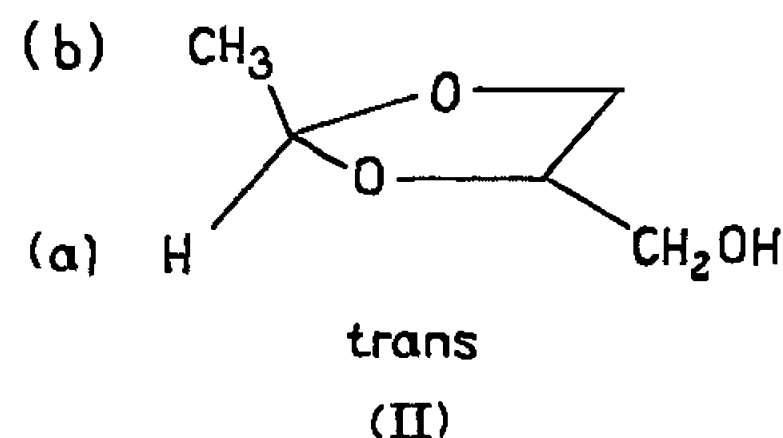
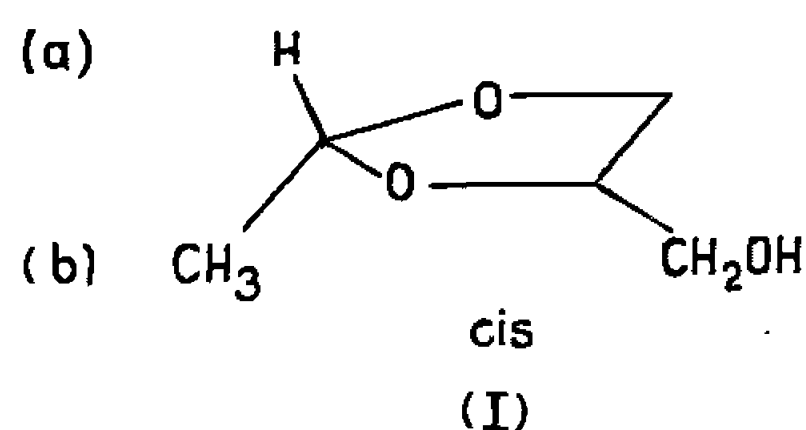
(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétals cycliques du glycérol. Étude par résonance magnétique nucléaire.* Note (\*) de MM. JACQUES GELAS et RENÉ RAMBAUD, présentée par M. Georges Champetier.

Les *cis* et *trans*-hydroxy-méthyl-4 méthyl-2 dioxolannes-1.3 ainsi que leurs dérivés benzoylés se différencient très nettement par leurs spectres de R.M.N. Dans les mêmes conditions opératoires les hydroxy-5 méthyl-2 dioxannes-1.3 naissent plus péniblement que leurs isomères à cinq maillons, les isomères *trans* moins abondamment que les *cis*.

La formation d'acétals cycliques par action de l'acétaldéhyde sur le glycérol est connue depuis fort longtemps [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)]. Les ayant obtenus par une méthode de préparation indirecte, Triggle et Belleau (<sup>5</sup>) ont pu, il y a quelques années, mettre en évidence et séparer les *cis* et *trans*-hydroxy-méthyl-4 méthyl-2 dioxolannes-1.3 :



Tout récemment, Aksnes, Albriksen et Juvvik (<sup>6</sup>) ont repris l'étude de ces composés. Ils en ont justifié la structure par des considérations faisant appel à des critères de rétention en chromatographie en phase vapeur, aussi bien qu'à des comparaisons d'indices de réfraction, de densités et de spectres infrarouges.

Dans le même temps nous avons, de notre côté, étudié ces mêmes dérivés et nos résultats se sont trouvés confirmés par la publication des trois chercheurs scandinaves.

Il est également possible de mettre en évidence la stéréoisomérisie des hydroxy-méthyl-4 méthyl-2 dioxolannes-1.3 par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) (<sup>7</sup>).

Lorsqu'on passe du dérivé *trans* (II) au dérivé *cis* (I), le signal (a) dû au proton isolé du groupement éthylidène doit, selon toute probabilité, être déplacé vers les champs forts par suite de l'environnement chimique différent dû au groupement hydroxylé, tandis que le signal (b) dû aux protons méthyliques doit l'être vers les champs faibles.

C'est ce qu'on vérifie expérimentalement sur des échantillons de (I) et (II) isolés par distillation :

	Quadruplet (a).	Doublet (b).
(II) $\delta(10^{-6})$ .....	5,05	1,30
(I).....	4,87	1,34



Nous avons à titre de comparaison préparé les benzoates de (I) et (II) :

Analyse :

	C %.	H %.	O %.
Benzoate de (I) : Trouvé.....	64,82	6,59	28,85
Benzoate de (II) : Trouvé.....	64,42	6,36	29,49
Calculé .....	64,85	6,35	28,80

Ces deux benzoates, liquides, ont des constantes physiques très voisines; ils donnent un seul et même pic en chromatographie en phase vapeur ce qui pourrait les faire considérer comme étant un seul et même composé. Une telle confusion semble d'ailleurs avoir été faite dans la littérature <sup>(8)</sup>. Cependant leurs spectres de R. M. N. donnent un moyen efficace de les différencier, en même temps qu'ils précisent leur mutuelle structure :

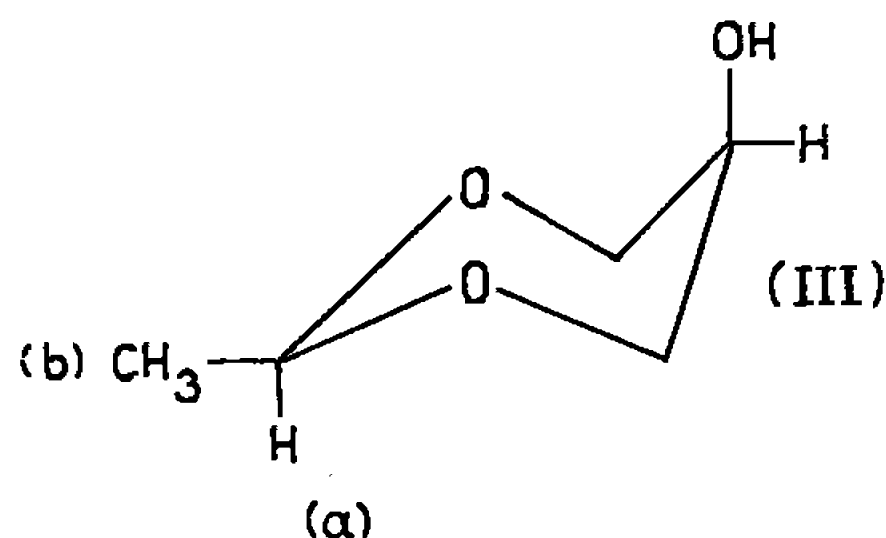
	Quadruplet (a).	Doublet (b).
Benzoate de (II) $\delta$ ( $10^{-6}$ ).....	5,10	1,29
Benzoate de (I) .....	4,86	1,33

Nous avons, au surplus, réussi la préparation de dérivés cristallisés nouveaux : la réalisation des dinitro-3.5 benzoates de (I) et (II) est démonstrative de leur non-identité :

dinitro-3.5, benzoate de (I) : F 75-76°<sub>5</sub> (hydroalc),  
 » benzoate de (II) : F 79-80°<sub>5</sub> (hydroalc);

leur mélange donnant une dépression sensible du point de fusion ( $F_{\text{mélange}}$  64°<sub>5</sub>-67°<sub>5</sub>).

Au cours de nos travaux il nous a été donné d'obtenir et d'isoler le second type d'acétal cyclique que peut donner l'acétaldéhyde avec le glycérol : l'hydroxy-5 méthyl-2 dioxanne-1.3. Les formes *cis* et *trans* en sont connues <sup>[(9), (10)]</sup>. Nous avons pu, grâce à son méthane sulfonate [F 78°<sub>5</sub>-79°<sub>5</sub>; litt. 79-80° <sup>(10)</sup>] identifier notre échantillon comme étant le dérivé *cis* :



Son spectre de R. M. N. donne les résultats suivants en ce qui concerne les signaux (a) et (b) :

	Quadruplet (a).	Doublet (b).
(III) $\delta$ ( $10^{-6}$ ).....	4,60	1,28

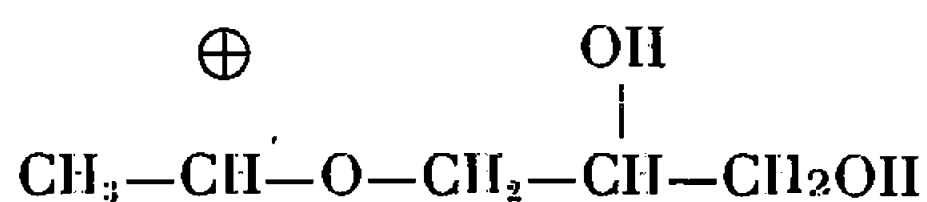
Dans les conditions opératoires où sont apparus nos acétals hétérocycliques, la formation du cycle dioxolanne prévaut sur celle du cycle



dioxanne, c'est-à-dire que la fonction alcool secondaire du glycérol réagit de préférence à la seconde fonction alcool primaire.

D'autre part les dérivés *cis* naissent plus abondants que leurs homologues *trans*.

Si l'on envisage l'intermédiaire



il est en effet logique d'admettre que la réaction s'effectue préférentiellement lorsque la fonction alcool qui entre en jeu est peu gênée par le groupement méthyle; ce qui est le cas, lors de la formation du cycle, si ce groupement se place en *cis* par rapport au groupement hydroxylé inactif.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) T. HARNITZKY et MENSCHUTKIN, *Ann.*, 136, 1865, p. 126.

(<sup>2</sup>) J. U. NEF, *Ann.*, 335, 1904, p. 216.

(<sup>3</sup>) H. S. HILL et H. HIBBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 3117.

(<sup>4</sup>) H. S. HILL, A. C. HILL et H. HIBBERT, *Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2242.

(<sup>5</sup>) D. J. TRIGGLE et B. BELLEAU, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1201.

(<sup>6</sup>) G. AKSNESS, P. ALBRIKTSSEN et P. JUVVIK, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 920.

(<sup>7</sup>) Les spectres de R.M.N. ont été pris dans le CCl<sub>4</sub> et exprimés en parties par million par rapport au tétraméthylsilane choisi comme référence interne. Appareil Varian A 60.

(<sup>8</sup>) N. SHACHAT, H. J. SCHNEIDER, J. J. NEDWICK, G. C. MURDOCH et J. J. BAGNELL, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3714.

(<sup>9</sup>) S. A. BARKER, J. S. BRIMACOMBE, A. B. FOSTER, D. H. WHIFFEN et G. ZWEIFEL, *Tetrahedron*, 7, 1959, p. 10.

(<sup>10</sup>) N. BAGGET, H. A. BUKHABI, A. B. FOSTER, J. LEHMANN et J. M. WEBBER, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4160.

(Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences,  
17 ter, rue Paul Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur des interactions, révélées par spectrométrie infrarouge, entre l'acide bromhydrique et quelques alcools aliphatiques, dans le tétrachlorure de carbone.* Note (\*) de MM. **PHILIPPE COUTROT**, **CONSTANTIN GEORGIOULIS** et **BERNARD GHOS**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence par spectrographie infrarouge d'interactions entre l'hydroxyle de quelques alcools aliphatiques et l'acide bromhydrique, conduisant à des composés du type alkoxonium.

Le schéma réactionnel représentant l'éthérification d'un alcool aliphatique par un hydracide [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)] suppose la formation, dans une première étape rapide, de molécules d'alcool protonées :



Celles-ci peuvent évoluer suivant deux voies différentes : (a) attaque nucléophile de  $\text{X}^-$  conduisant à  $\text{RX}$  par une réaction bimoléculaire, d'ordre par rapport à  $\text{H}^+$  et  $\text{X}^-$  respectivement égal à un, (b) élimination d'une molécule d'eau engendrant, dans une étape lente d'ordre apparent égal à l'unité un carbocation qui conduit rapidement à l'éther halohydrique.

Les études cinétiques en cours suggèrent une transition de mécanisme de (a) vers (b) en fonction de la température et de la structure de R. Mais, quelle que soit la voie réactionnelle, la formation initiale de l'ion alkoxonium et la détermination de la constante de l'équilibre (I) n'ont pas été jusqu'ici solidement étayées par des observations physicochimiques directes.

La spectrométrie infrarouge nous a semblé offrir certaines possibilités dans ce domaine, d'autant plus que dans le cadre d'une étude d'analyse conformationnelle, Hückel (<sup>2</sup>) a attribué une bande à la vibration de valence  $\nu(\text{C}-\text{O})$  d'un ion  $\text{ROH}_2^+$  de fréquence légèrement inférieure à celle de la vibration correspondante de l'alcool pur dans le cas des cyclohexanols.

Nous avons porté notre attention sur la vibration de valence  $\nu(\text{O}-\text{H})$  libre, ce qui nous a amenés à travailler dans un solvant inerte, le tétrachlorure de carbone, à des dilutions suffisantes (0,04 mol/l) pour n'observer pratiquement que l'alcool monomère. Il est certain que la différence des milieux ne permet pas la comparaison directe des données cinétiques obtenues dans l'alcool avec les données spectrographiques. Toutefois, nous avons pensé que si des phénomènes de protonation se produisaient dans  $\text{CCl}_4$ , ils pourraient se produire, *a fortiori*, dans le solvant hydroxylé pur.

Ainsi, avons-nous étudié les alcools méthylique, éthylique, isopropylique et tertibutylique en présence de quantités variables d'acide bromhydrique. Les spectres ont été déterminés avec un appareil Perkin-



Elmer 21 muni d'un prisme de fluorure de calcium et de cuves de 4 mm d'épaisseur, à fenêtres en chlorure de sodium. Les figures suivantes comportent quelques-uns des spectres obtenus qui nous ont semblé particulièrement significatifs.

On peut relever tout d'abord l'existence du phénomène : dès qu'on mélange les solutions d'alcool et d'hydracide, la bande  $\nu(\text{O—H})$  du monomère diminue d'intensité et une très large bande apparaît débordant largement au-delà des bandes de vibration de valence  $\nu(\text{C—H})$  jusque vers  $2\,500\text{ cm}^{-1}$ . Bien qu'on ne puisse écarter l'hypothèse d'une auto-

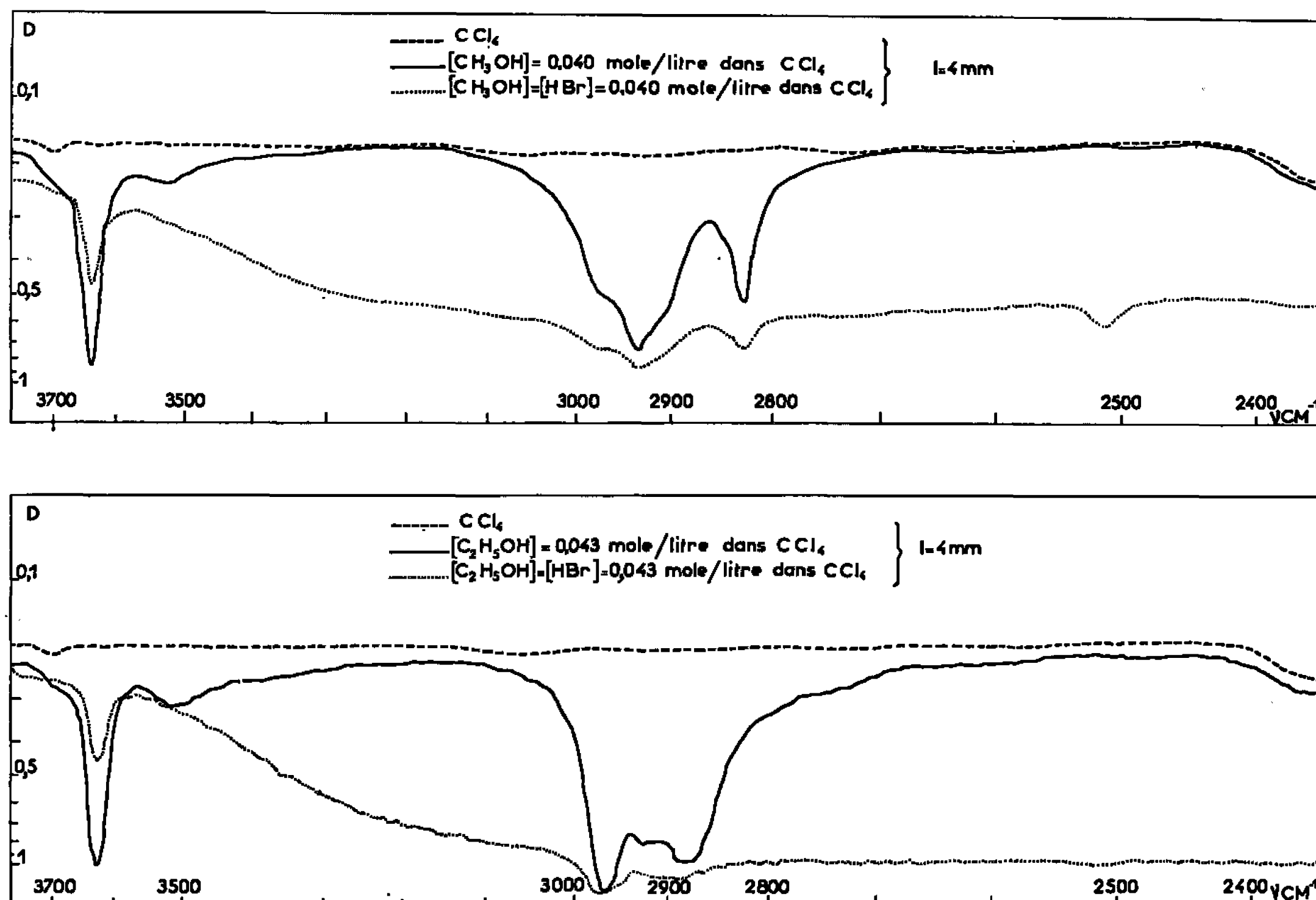


Fig. 1.

association de l'alcool induite par HBr, la largeur de la bande observée est bien supérieure à celle qu'on relève pour un alcool pur autoassocié. Par ailleurs, cette largeur-même constitue une difficulté pour son attribution à un composé défini tel que  $\text{ROH}_2^+$ . Elle traduirait plutôt des interactions dipôle-dipôle plus probables dans  $\text{CCl}_4$  que dans un milieu hydroxylé.

En l'absence de précisions que nous nous proposons de rechercher dans le domaine de la vibration de déformation  $\delta(\text{C—O})$ , nous pouvons d'ores et déjà retenir deux faits accompagnant l'apparition de cette bande, à savoir :

— la diminution notable de l'intensité de la bande  $\nu(\text{O—H})$  de l'alcool monomère par des mélanges de plus en plus riches en hydracide avant toute réaction d'éthérification;



— l'apparition progressive dans les mêmes conditions de la bande de vibration de valence  $\nu(\text{H—Br})$ .

Il est à remarquer que les échantillons abandonnés à eux-mêmes se troublent par la formation de gouttelettes d'eau; ceci est obtenu avec les solutions acides de tertibutanol au bout d'une heure environ. Pour les quatre alcools étudiés, leurs solutions acides ne présentent plus au bout d'un mois qu'une faible bande de valence  $\nu(\text{O—H})$  libre qui traduit la transformation, accomplie cette fois, d'une partie notable de l'alcool en éther halohydrique.

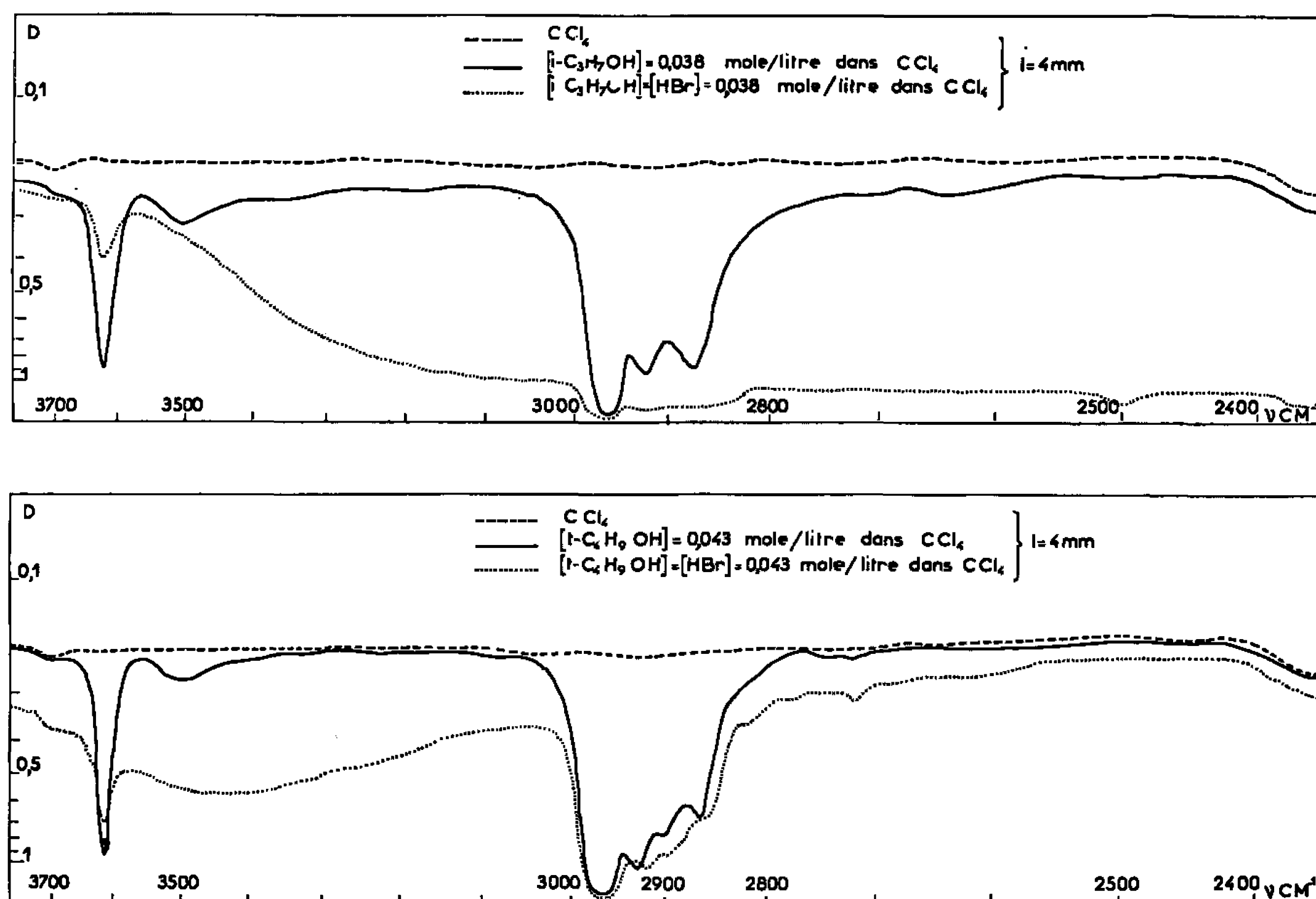


Fig. 2.

L'ensemble de ces phénomènes est de plus en plus prononcé lorsqu'on passe du méthanol au tertibutanol. A titre indicatif, nous avons tenté le calcul de la constante  $K$  de l'équilibre (I) pour les quatre alcools étudiés. En désignant par  $a$  et  $b$  les concentrations initiales, respectivement, de ROH à HBr et par  $c$  la concentration de ROH libre dans un mélange alcool-acide, lue sur une abaque, densité optique de ROH pur =  $f$  (concentration), la constante  $K$  s'exprime

$$K = \frac{a - c}{c(b - a + c)}.$$

Les constantes calculées pour des mélanges équimoléculaires alcool-acides sont, à la température ambiante, les suivantes : méthanol, 108; éthanol, 140; isopropanol, 186; tertibutanol, 250.



Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres alcools saturés et insaturés et d'autres acides, en faisant porter la mesure non seulement sur la vibration de valence  $\nu(\text{O—H})$ , mais aussi sur celle de déformation  $\delta(\text{C—O})$  de l'hydroxyle alcoolique et sur les fréquences caractéristiques de l'anion introduisant le proton dans le système réactionnel.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) E. GRUNWALD et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, p. 2051.

(<sup>2</sup>) CH. MERLIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.

(<sup>3</sup>) PH. COUTROT, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.

(<sup>4</sup>) CL. FOUCHER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1965.

(<sup>5</sup>) W. HÜCKEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 3.

(C. N. R. S. Recherches Coopératives sous Programme,  
Laboratoire de Chimie Organique I,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des polyhalogénodivinylcétone. Synthèse et étude de deux pentadiénones tétra et pentachlorées.* Note (\*) de MM. FRANCIS POCHAT, ANDRÉ LE COQ et ÉMILE LEVAS, présentée par M. Georges Champetier.

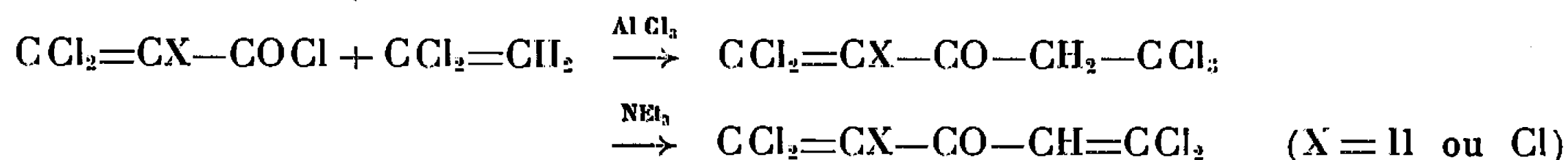
Préparations de  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2$  et de  $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2$  et des alcools secondaires correspondants. Transpositions des alcools en chlorures d'acide par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et en acides diéniques par hydrolyse. Action de l'éthylate de sodium sur les cétones et synthèse des esters cétoniques  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Les aldéhydes et les cétones  $\alpha$ -éthyléniques polyhalogénés du type  $\text{CX}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$  et  $\text{CX}_2=\text{CX}-\text{CO}-\text{R}$  ont suscité un assez grand nombre de recherches (<sup>1</sup>); par contre, un nombre beaucoup plus restreint de travaux ont été consacrés aux dérivés polyhalogénés des divinylcétone susceptibles cependant de constituer comme les précédents, une matière première intéressante pour la synthèse organique.

Selon le nombre (2 à 6) et la position (en  $\alpha$  ou  $\beta$  du CO) des halogènes, on peut distinguer 18 types d'halogénodivinylcétone : on ne trouve en fait décrites dans la littérature que quelques cétones  $\alpha$ ,  $\alpha'$  ou  $\beta$ ,  $\beta'$ -dihalogénées et une seule cétone possédant plusieurs halogènes sur la double liaison, l'hexachloropentadiénone  $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$  préparée par Roedig et Becker (<sup>2</sup>) par action de l'aluminium sur la perchloropentanone.

Dans la présente Note, nous étudierons la préparation et quelques propriétés des deux cétones tétra- et pentachlorées  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2$  et  $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ .

1. PRÉPARATION. — Nous avons généralisé une méthode de synthèse des dichlorovinylcétone (<sup>3</sup>) :

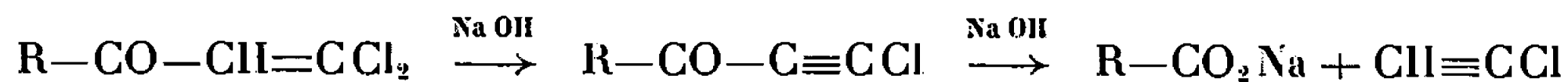


La mise au point de ces préparations a nécessité une assez longue étude systématique, les températures optimales de condensation étant assez différentes pour les deux chlorures d'acide :  $-7$  à  $-10^\circ$  pour  $\text{X} = \text{H}$ ,  $40$  à  $45^\circ$  pour  $\text{X} = \text{Cl}$ , les rendements en cétones (par rapport aux chlorures d'acide) étant respectivement de 69-75 et 45-48 %; la condensation est menée au sein de  $\text{CS}_2$  ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la déchlorhydratation réalisée sans isolement du produit d'addition intermédiaire.

Dans nos premiers essais, nous avons utilisé les bromures d'acide préparés très facilement par action du brome sur la di- et la trichloroacroléine (<sup>4</sup>), mais ce remplacement est à déconseiller, les cétones ainsi préparées renfermant une petite quantité d'impureté bromée, probablement  $\text{CCl}_2=\text{CX}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CClBr}$ , difficilement séparable.

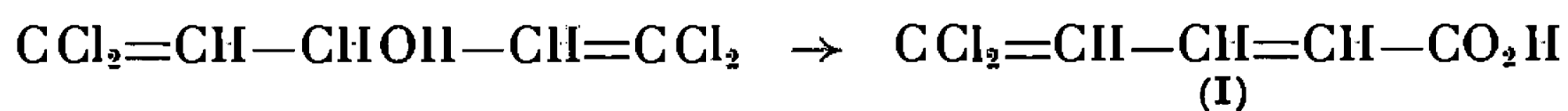


2. ACTION DE LA SOUDE. — A chaud, dégagement de chloracétylène spontanément inflammable. Nous considérons cette réaction comme caractéristique des composés renfermant un groupement  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ , ce test ayant toujours été positif pour les nombreux aldéhydes ou cétones de ce type préparés dans notre laboratoire

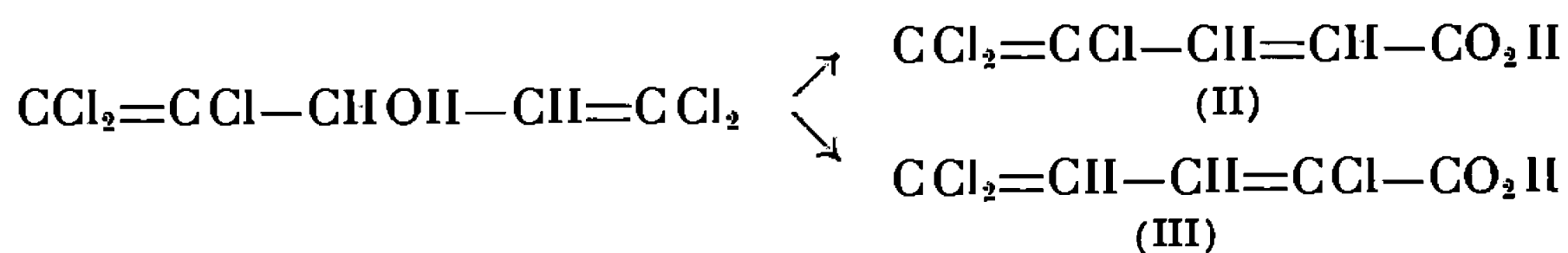


3. RÉDUCTION EN ALCOOLS SECONDAIRES ET RÉACTIONS DE TRANSPOSITION DE CES ALCOOLS. — Il nous a semblé intéressant d'étudier la transposition allylique des alcools secondaires obtenus avec de bons rendements (83-84 %) par réduction à l'aide de  $\text{LiAlH}_4$  de nos cétones. Jusqu'ici en effet, seuls les alcools  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$  possédant un radical R aromatique ou acétylénique ont pu être transposés par hydrolyse en acides éthyléniques, les alcools à radical saturé restant inaltérés dans ces conditions <sup>(1)</sup>.

Nos deux alcools se transposent très facilement en acides diéniques par simple chauffage pendant 1 à 2 h avec un mélange de HCl concentré et d'acide acétique. L'alcool tétrachloré conduit avec un rendement de 96 % à l'acide diénique (I) identique (point de fusion et spectre infrarouge) à un échantillon que nous avons préparé selon la méthode de Bullot <sup>(2)</sup> en oxydant l'aldéhyde correspondant ( $F\ 128^\circ$ ;  $F$ , d'après Bullot,  $123,5-124^\circ,5$ )



Dans le cas de l'alcool pentachloré, deux types de transposition sont possibles et l'on obtient effectivement avec un rendement global de 70 %, un mélange des deux acides isomères (II) et (III) :



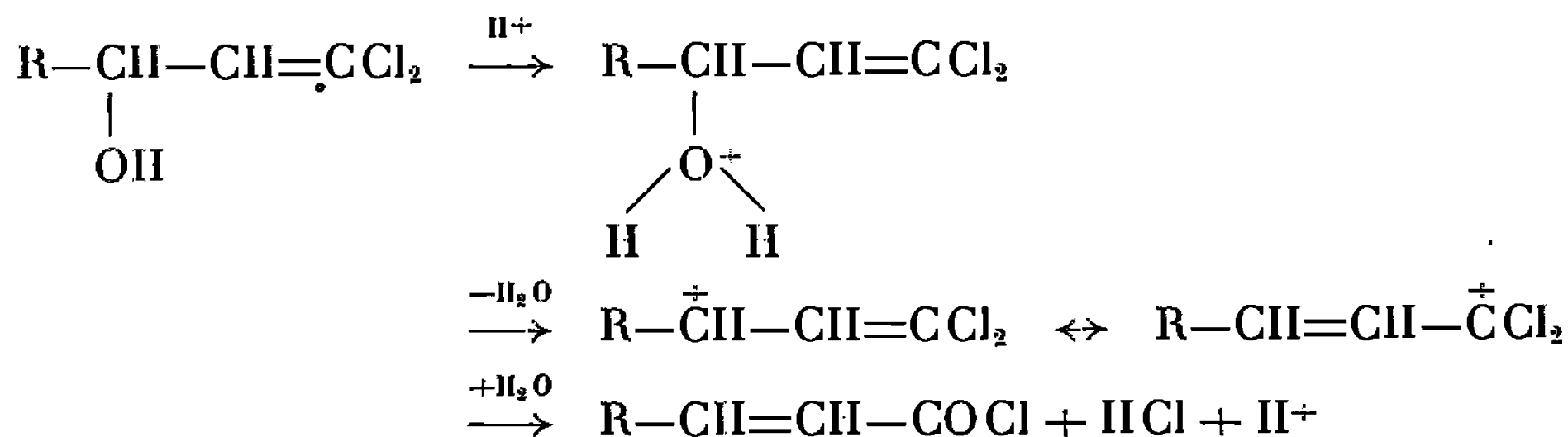
Comme attendu, la transposition (II) est plus facile : cet acide prédomine et a pu être isolé du mélange avec un rendement de 50 % environ (par rapport à l'alcool); pour établir sa structure, nous l'avons préparé par une autre méthode en appliquant la réaction de Réformatsky à la trichloroacroléine (Rdt 45 %). L'acide (III), isolé avec un rendement de 7 %, a été récemment décrit <sup>(6)</sup>.

Nous avons également trouvé que le chauffage de ces deux alcools avec une trace de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , provoquait leur transposition en chlorures d'acide : respectivement chlorure de l'acide (I) (Rdt 75 %) et mélange des chlorures des acides (II) et (III) (Rdt 88,5 %). *La transposition :*

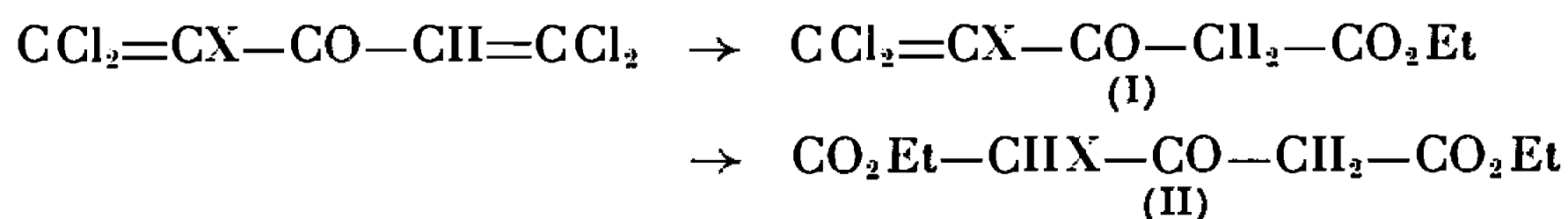




implicitement supposée au cours de l'hydrolyse des alcools dichlorovinylés en acides  $\alpha$ -éthyléniques, n'avait jamais été, à notre connaissance, mise en évidence. Nous avons vérifié qu'elle n'était pas particulière à nos alcools diéniques en transformant de la même façon l'alcool  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$  en chlorure  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCl}$  (Rdt 40 %); elle se fait très probablement grâce à une protonation de l'alcool :



4. ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM. — L'action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  permettant de transformer les cétones dichlorovinylées en esters  $\beta$ -cétoniques (<sup>3</sup>), nous pouvons espérer préparer de la même façon à partir de nos deux cétones les esters (I) et (II) avec  $\text{X} = \text{H}$  ou  $\text{Cl}$  :



L'action de 2 moles d'éthylate par mole de cétone, a effectivement permis de préparer les deux esters (I) (Rdt 66 et 63 %) dont la structure a été confirmée par l'étude de leurs spectres infrarouges et leur dégradation en di- ou trichlorovinylcétones (Rdt 60 % env.) :



Dans le cas de  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ , il est indispensable d'ajouter l'éthylate à la solution de cétone, l'ordre d'addition inverse conduisant à un mélange de cétoglutarate d'éthyle et de cétone inaltérée.

La synthèse de ces deux esters  $\beta$ -cétoniques présente un certain intérêt, ces composés ne pouvant être préparés par la méthode classique de Claisen, les halogénoacrylates réagissant avec l'éthylate de sodium (<sup>7</sup>).

Par contre, par action de 4 moles d'éthylate par mole de cétone, seule la cétone tétrachlorée conduit au cétoglutarate normalement attendu  $\text{CO}_2\text{Et}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$  (Rdt 65,5 %); dans le cas de la cétone pentachlorée, on observe une réaction de dégradation complexe avec formation d'une importante quantité de malonate d'éthyle, réaction qui confirme la différence de réactivité des groupements  $\text{CCl}_2=\text{CH}$  et  $\text{CCl}_2=\text{CCl}$  en  $\alpha$  d'un CO.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS. — Les détails expérimentaux, l'étude des spectres infrarouges et les analyses seront publiés dans un autre Recueil.



1° *Tétrachloro-1.1.5.5 pentadiénone-3 et dérivés* :  $C_5H_2Cl_4O$ , solide jaune, F (ac. formique) 46-47°;  $\bar{E}_{3,3}$  92-92°5;  $\bar{E}_{1,1}$  115,5-116°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F (alcool) 134-135°.

Alcool  $CCl_2=CH-CHOH-CH=CCl_2$ ,  $C_5H_4OCl_4$ ,  $\bar{E}_{1,2}$  85-86°, F (éther de pétrole) 35,5-36°.

Acide  $CCl_2=CH-CH=CH-CO_2H$ ,  $C_5H_4O_2Cl_2$ , F (eau) 128°; chlorure  $CCl_2=CH-CH=CH-COCl$ ,  $C_5H_3OCl_3$ ,  $\bar{E}_{0,8}$  59-59°5;  $n_D^{22,6}$  1,5998;  $d_4^{22,6}$  1,4244.

Ester  $CCl_2=CH-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$ ,  $C_7H_8O_3Cl_2$ ,  $\bar{E}_{2,2}$  90-91°;  $n_D^{20}$  1,5186;  $d_4^{20}$  1,3184.

Dichlorovinylcétone  $CCl_2=CH-CO-CH_3$ ,  $C_4H_4OCl_2$ ,  $\bar{E}_{1,1}$  52-52°5;  $n_D^{20,8}$  1,4930; 2.4-DNP, F 197-198°.

Cétoglutarate  $CO_2C_2H_5-CH_2-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$ ,  $\bar{E}_9$  131-132°5;  $n_D^{20,8}$  1,4408;  $d_4^{20,8}$  1,1182; 2.4-DNP, F 85,5-86°5.

2° *Pentachloro-1.1.2.5.5 pentadiénone-3 et dérivés* :  $C_5HCl_5O$ , liquide jaune,  $\bar{E}_{3,2}$  102-103°;  $n_D^{20,5}$  1,5737;  $d_4^{20,5}$  1,6558; 2.4-DNP, F (alcool) 118,5-121° avec déc.

Alcool  $CCl_2=CCl-CHOH-CH=CCl_2$ ,  $C_5H_3Cl_5O$ ,  $\bar{E}_{0,2}$  78-79°;  $n_D^{19}$  1,5504;  $d_4^{19}$  1,6197.

Acide  $CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2H$ ,  $C_5H_3O_2Cl_3$ , F (eau) 175°; ester éthylique,  $\bar{E}_{0,6}$  76-77°;  $n_D^{21,2}$  1,5434; anilide, F (alcool) 206°5; acide  $CCl_2=CCl-CHBr-CHBr-CO_2H$  (préparé par addition du brome),  $C_5H_3O_2Cl_3Br_2$ , F ( $CCl_4$ ) 176-176°5; chlorure  $CCl_2=CCl-CH=CH-COCl$ ,  $C_5H_2OCl_4$ ,  $\bar{E}_{0,6}$  61-61°5;  $n_D^{21,2}$  1,6045,  $d_4^{21,2}$  1,5534.

Hydroxyester  $CCl_2=CCl-CHOH-CH_2-CO_2C_2H_5$  (préparé par la méthode de Reformatsky),  $C_7H_9O_3Cl_3$ ,  $\bar{E}_{0,4}$  100-102°;  $n_D^{20,6}$  1,4998.

Acide  $CCl_2=CH-CH=CCl-CO_2H$ ,  $C_5H_3O_2Cl_3$ , F (éther de pétrole), 130-131°5.

Ester  $CCl_2=CCl-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$ ,  $C_7H_7O_3Cl_3$ ,  $\bar{E}_{0,2}$  68,5-69°;  $n_D^{22,6}$  1,5106;  $d_4^{22,6}$  1,4122.

Trichlorovinylcétone  $CCl_2=CCl-CO-CH_3$ ,  $C_4H_3OCl_3$ ,  $\bar{E}_3$  49,5-50°;  $n_D^{21,3}$  1,5081;  $d_4^{21,3}$  1,4582; 2.4-DNP, F (alcool) 131,5-132°5.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) Pour une revue d'ensemble, voir E. et M. LEVAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1598.

(2) A. ROEDIG et H. J. BECKER, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1726.

(3) M. JULIA, *Ann. Chim.*, 1950, p. 635.

(4) E. et M. LEVAS, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 61; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1800.

(5) J. BULLOT, *Thèse*, Paris, 1959; M. JULIA et J. BULLOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 474.

(6) G. MARKL, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2996.

(7) P. FRITSCH, *Liebigs Ann.*, 297, 1897, p. 312.

(Laboratoire de Chimie organique C, Faculté des Sciences,  
quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les organoaluminiques et organozinciques  $\alpha$ -non saturés : préparation d'alcools  $\alpha$ ,  $\beta'$ -diacétyléniques et d'alcools  $\alpha$ -acétyléniques,  $\beta'$ -éthyléniques.* Note (\*) de M. MARCEL GAUDEMAR et M<sup>lle</sup> SOLANGE TRAVERS, présentée par M. Georges Champetier.

Les organoaluminiques et les organozinciques dérivant des bromures de propargyle ou d'allyle réagissent régulièrement avec les aldéhydes  $\alpha$ -acétyléniques pour conduire avec de bons rendements aux alcools  $R-C\equiv C-CHOH-CH_2-C\equiv CH$  ou  $R-C\equiv C-CHOH-CH_2-CH=CH_2$ . Les produits obtenus sont exempts des dérivés carbonylés qui auraient pu se former par une addition anormale en 1-4 sur l'aldéhyde de départ.

Depuis leur découverte en 1954, les organoaluminiques et les organozinciques issus des bromures  $\alpha$ -non saturés ont reçu de nombreuses applications non seulement en synthèse, mais également dans l'élaboration des mécanismes réactionnels relatifs aux transpositions allyliques ou propargyliques [(<sup>1</sup>) à (<sup>10</sup>)]. Ces organométalliques sont d'accès très facile, par simple réaction du bromure correspondant sur le métal au sein de l'éther ou du tétrahydrofurane. La substitution du zinc ou de l'aluminium au magnésium se traduit généralement par une diminution de la réaction de Wurtz au profit de celle de Grignard, avantage particulièrement marqué dans le cas des halogénures secondaires  $\alpha$ -éthyléniques ou  $\alpha$ -acétyléniques.

Les organoaluminiques et les organozinciques  $\alpha$ -non saturés possèdent sensiblement les mêmes propriétés que celles des magnésiens; en particulier, ils se condensent régulièrement avec les dérivés carbonylés et cette réaction a déjà été souvent mentionnée. Toutefois la littérature ne cite pas l'emploi des aldéhydes ou des cétones  $\alpha$ -acétyléniques en synthèse organoaluminique ou organozincique; de plus, les alcools attendus sont pratiquement inconnus.

Nous avons donc commencé cette étude en nous adressant aux réactifs les plus simples :  $CH_2=C=CHAl_{2/3}Br$  et  $CH_2=CH-CH_2Al_{2/3}Br$  d'une part,  $CH_2=C=CHZnBr$  et  $CH_2=CH-CH_2ZnBr$  d'autre part. Opposés à plusieurs aldéhydes  $R-C\equiv C-CHO$ , ces organométalliques conduisent avec de bons rendements aux alcools  $R-C\equiv C-CHOH-CH_2-C\equiv CH$  et  $R-C\equiv C-CHOH-CH_2-CH=CH_2$ . L'obtention de composés renfermant le groupe propargyle  $-CH_2-C\equiv CH$  à partir d'un métallique de structure allénique  $-CH=C=CH_2$  était prévisible, le phénomène ayant été observé systématiquement dans le cas des aldéhydes saturés. Tous les produits décrits sont exempts des dérivés carbonylés qui auraient pu éventuellement prendre naissance par une addition anormale en 1-4 sur l'aldéhyde  $\alpha$ -acétylénique de départ. Il faut toutefois signaler que la synthèse organozincique à partir de  $CH_2=C=CHZnBr$  conduit à des alcools souillés par une petite quantité de leurs isomères alléniques décelables par spectrographie infrarouge.



L'ensemble de nos résultats est condensé dans les deux tableaux suivants; les alcools obtenus n'ont pas encore été décrits à notre connaissance.



Type de synthèse.	R.	Rdt (%)	É (°C/mm Hg).	$n_D^{25}$ .	$d_4^{25}$ .	$\nu(-C\equiv CH)$ $\nu(-C\equiv C-)$ (cm <sup>-1</sup> ).	Trouvé %.		Calculé %.	
							C.	H.	C.	H.
Aluminique...	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69	57-59/0,15	1,473	0,920	$\begin{Bmatrix} 2115 \\ 2235 \\ 2285 \end{Bmatrix}$	79,55	9,12	79,37	8,88
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	50	64,5-65/0,2	1,470	0,90	$\begin{Bmatrix} 2125 \\ 2230 \\ 2280 \end{Bmatrix}$	80,77	9,79	80,44	9,83
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	37	80/0,15	1,469	0,894	$\begin{Bmatrix} 2125 \\ 2230 \\ 2285 \end{Bmatrix}$	80,19	10,03	80,85	10,18
Zincique.....	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	39	51-52/0,1	1,474	0,921	$\begin{Bmatrix} 2125 \\ 2230 \\ 2275 \end{Bmatrix}$	78,92	8,89	79,37	8,88
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	62	85-87/0,7	1,471	0,90	$\begin{Bmatrix} 2125 \\ 2230 \\ 2285 \end{Bmatrix}$	80,44	10,11	80,44	9,83
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	30	93-94/0,2	1,469	0,994	$\begin{Bmatrix} 2125 \\ 2230 \\ 2285 \end{Bmatrix}$	80,62	10,08	80,85	10,18



Type de synthèse.	R.	Rdt (%)	É (°C/mm Hg).	$n_D^{25}$ .	$d_4^{25}$ .	$\nu(-C\equiv C-)$ $\nu(CH=CH_2)$ (cm <sup>-1</sup> ).	Trouvé %.		Calculé %.	
							C.	H.	C.	H.
Aluminique...	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	41	43-43,5/0,08	1,463	0,878	$\begin{Bmatrix} 2220 \\ 1645 \end{Bmatrix}$	78,22	10,14	78,21	10,21
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	77	68/0,1	1,463	0,870	$\begin{Bmatrix} 2220 \\ 1645 \end{Bmatrix}$	79,12	11,09	79,46	10,92
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	38	81-83/0,15	1,462	0,866	$\begin{Bmatrix} 2230 \\ 1645 \end{Bmatrix}$	80,01	11,16	79,94	11,18
Zincique.....	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75	46,5-48/0,1	1,463	0,880	$\begin{Bmatrix} 2220 \\ 1645 \end{Bmatrix}$	78,56	10,11	78,21	10,21
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	75	66-67/0,2	1,463	0,869	$\begin{Bmatrix} 2230 \\ 1645 \end{Bmatrix}$	79,39	11,06	79,46	10,92
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	38	84-86/0,15	1,463	0,867	$\begin{Bmatrix} 2225 \\ 1645 \end{Bmatrix}$	80,28	11,28	79,94	11,18

*En conclusion,* les synthèses organoaluminiques et organozinciques paraissent être des bonnes méthodes de préparation des alcools  $\alpha$ ,  $\beta'$ -diacétyléniques et des alcools  $\alpha$ -acétyléniques  $\beta'$ -éthyléniques. On remarquera toutefois de légères différences dans les points d'ébullition des couples



d'alcools obtenus par l'une ou l'autre méthode, anomalie due simplement à la difficulté qu'il y a dans la précision de la pression lorsque celle-ci est très réduite.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) CH. PRÉVOST et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 282.

(2) M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1303.

(3) M. GAUDEMAR, *Thèse*, Paris, 1956.

(4) CH. PRÉVOST, M. GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2054.

(5) F. GAUDEMAR-BARDONE, *Thèse*, Paris, 1958.

(6) M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1229.

(7) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1958, p. 1475.

(8) CH. PRÉVOST et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 679.

(9) P. LAUGER, M. PROST et R. CHARLIER, *Helv. Chem. Acta*, 42, 1959, p. 2379.

(10) R. SKOWRONSKI et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 547.

(11) L. MIGINIAC, *Thèse*, Paris, 1962.

(12) M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1100.

(13) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.

(14) CH. PRÉVOST et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1385.

(15) L. ZAKHARKIN et O. Y. OKHLOBYSTIN, *Izvest. Acad. Nauk. S.S.S.R.*, 1963, p. 193.

(16) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1475.

(17) M. ANDRAC, *Thèse*, Paris, 1965.

(18) G. LUCKS, *Thèse*, Paris, 1965.

(19) N. C. CAPMAN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron Letters*, 21, 1965, p. 1619.

(Faculté des Sciences,  
Laboratoire de Synthèse organométallique,  
Bâtiment F, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)

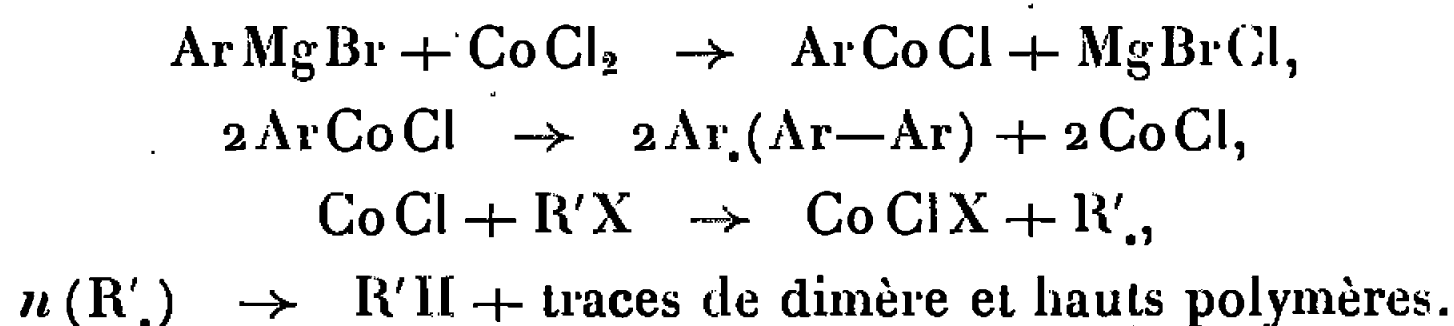


CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques dimères de phénols et d'éther de phénols, obtenus par l'intermédiaire d'organomagnésiens et d'organolithiens, en présence de faibles quantités d'halogénure de cobalt, sur un dérivé halogéné.* Note (\*) de MM. **ROBERT PALLAUD** et **BERNARD SALIN**, présentée par M. Georges Champetier.

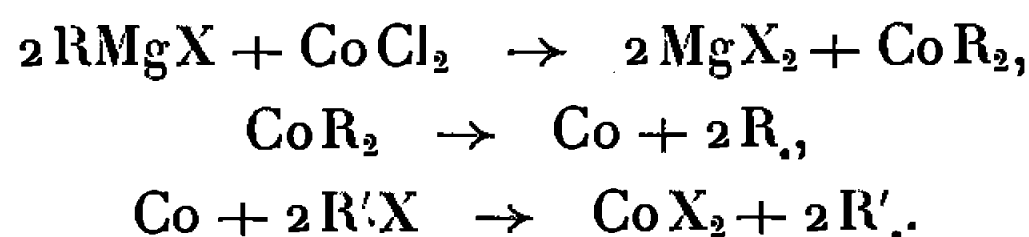
Dans cette Note, les auteurs étudient l'action du chlorure cobalteux anhydre sur différents organomagnésiens et organolithiens en solution étherée anhydre en présence de dérivés halogénés aliphatiques ou aromatiques, conduisant à la formation du dimère correspondant au radical de l'organométallique.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, l'un d'entre nous avait examiné la préparation de composés dimères aryliques et hétérocycliques par l'intermédiaire de radicaux libres au moyen de l'addition d'une très faible quantité d'halogénures de métaux de transition; soit au cours d'une réaction de Grignard, soit au cours de la préparation des organolithiens.

L'interprétation de cette réaction a donné lieu à plusieurs hypothèses : M. S. Kharasch <sup>(2)</sup> a admis la possibilité de la production d'un sous-halogénure de cobalt :

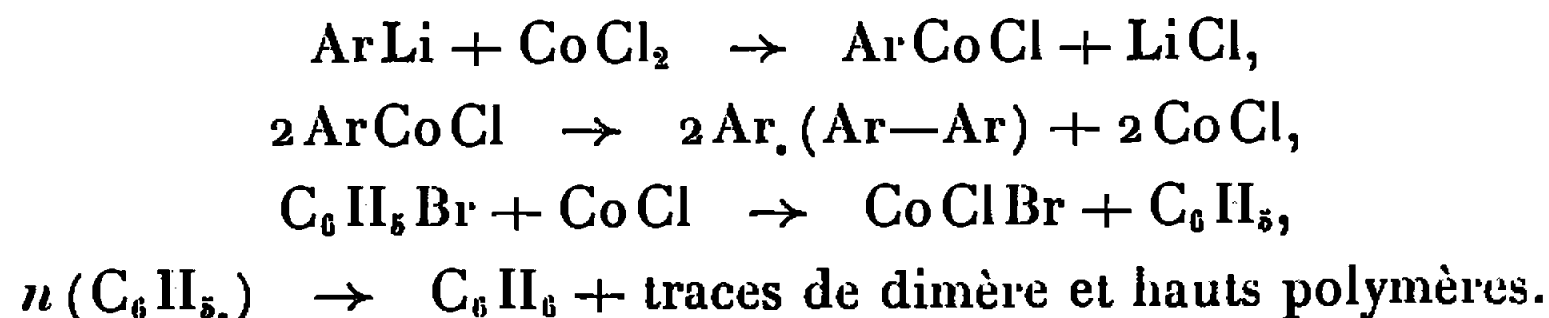


Wild et Mac Cormack <sup>(3)</sup> ont proposé un autre processus, dans lequel l'intermédiaire réagissant serait du cobalt finement pulvérisé qui se formerait au cours de la réaction



Récemment, les travaux de H. H. Zeiss <sup>(4)</sup> confirment l'existence d'un organocobalt : le dimésityl-cobalt, produit instable se décomposant à la température ordinaire.

Dans le cas des organolithiens le processus réactionnel serait analogue au précédent :



Dans ce présent travail, nous avons appliqué cette méthode à la préparation des dimères de phénols et d'éthers de phénols. Les organomagnésiens ont été préparés par les méthodes habituelles; les organo-



TABLEAU I.

Dérivés bromés.	R %.		Filt.	Ftr.	Analyse.									Noms des dimères.	
	Mg.	Li.			Calculé %.			Trouvé % magnésiens.			Trouvé % lithiens.				
					C.	H.	O.	C.	H.	O.	C.	H.	O.		
<i>p</i> -bromophénol.....	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.4'-diphénol
<i>o</i> -bromoanisol.....	55	60	154-155	154	78,48	6,59	14,94	78,17	6,81	15,27	78,20	6,77	14,85	—	2.2'-dianisol
<i>p</i> -bromoanisol.....	64	67	172-173	173	78,48	6,59	14,94	78,59	6,31	15,18	78,39	6,54	15,01	—	4.4'-dianisol
<i>o</i> -bromophénétol...	56	60	34- 36	36	79,31	7,49	13,21	79,07	7,66	13,02	79,25	7,35	13,25	—	2.2'-diphénétol
<i>p</i> -bromophénétol...	60	68	174-176	174	79,31	7,49	13,21	79,49	7,29	13,38	79,17	7,68	13,39	—	4.4'-diphénétol
Bromo-3 méthoxy-4 toluène.....	55	60	61- 71	69-70	79,31	7,49	13,21	79,11	7,38	13,48	79,47	7,31	13,38	—	Diméthoxy-2.2' diméthyl-5.5' diphényl
Bromo-5 méthoxy-2 toluène.....	50	55	85	84-85	79,96	8,20	11,84	80,07	8,09	11,75	80,09	8,31	11,30	—	Diéthoxy-4.4' diméthyl-5.5' diphényl
Bromo-2 méthoxy-1 naphtalène.....	7	4	190	189-190	84,05	5,77	10,18	84,17	5,61	10,29	83,88	5,85	10,27	—	Diméthoxy-2.2' dinaphtalène
Bromo-4 vératrol...	60	70	133	183	70,05	6,61	23,33	69,87	6,57	23,41	70,17	6,72	23,51	—	Divératrol
Bromo-4 guaïacol...	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Diguaïacol
Bromo-4 résorcine..	50	58	124-125	125	70,05	6,61	23,33	70,19	6,77	23,12	70,22	6,59	23,13	—	Dirésorcine

Nota. — Tous les produits obtenus ont été purifiés par zone fondue. Leur pureté a été contrôlée par l'analyse élémentaire et par les spectres infrarouges.



lithiens ont été préparés par métallation directe sauf dans le cas de l'ortho anisol obtenu par réaction d'échange.

*Mode opératoire.* — A. Le chlorure cobalteux anhydre est obtenu par déshydratation à 120° sous 0,5 mm de mercure en présence d'anhydride phosphorique, dans une étuve à vide.

B. Dans un ballon tritubulé muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant à reflux surmonté d'une garde à  $\text{CaCl}_2$ , et d'un agitateur mécanique, on introduit la solution étherée anhydre du dérivé halogéné, puis le chlorure cobalteux anhydre. Le réactif de Grignard est siphonné et filtré sous azote dans l'ampoule à brome. La réaction est exothermique, la vitesse d'addition de l'organomagnésien doit suffire à entretenir un léger reflux de l'éther. Cette opération effectuée, on porte l'ensemble à ébullition pendant 2 h afin de terminer la réaction. Après avoir hydrolysé par une solution d'acide acétique dilué, on sépare la phase organique, on élimine le solvant. Le résidu est soumis, soit à une distillation fractionnée, soit à une recristallisation dans un solvant approprié, puis purifié par fusion de zone.

Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau ci-avant. Les rendements ont été calculés à partir des quantités de dérivés halogénés mis à réagir avec des quantités équimoléculaires de magnésium. Toutes les expériences ont été vérifiées par hydrolyse sans déviation des organométalliques. Dans ce cas, les rendements en dimères sont de l'ordre de 3 % maximum.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) J. P. MORIZUR et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1093.

(2) W. A. VATERS, *Vistas in free radical Chemistry* (livre consacré aux œuvres de Kharasch), p. 124-129.

(3) WILD et MAC CORMACK, *J. org. Chem.*, 13, 1948, p. 101.

(4) H. H. ZEISS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1500.

(École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclisation des dérivés arylaminés des hydroxyméthylène-cyclohexénones*. Note (\*) de MM. FRANÇOIS BOYER et JEAN DÉCOMBE, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivés arylaminés des hydroxyméthylène-cyclohexène-2 one-1 ne sont pas directement cyclisables en bases quinoléiques. Mais les anilino-méthyl-cyclénones résultant de leur hydrogénation partielle le sont et, dans ce cas, les bases quinoléiques se forment sans transposition.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons décrit des bases quinoléiques du type benzacridine obtenues par cyclisation des dérivés arylaminés des hydroxyméthylène-tétralones  $\alpha$  et  $\beta$ , et montré que les composés obtenus sont des isomères de ceux qu'on attendait normalement, en raison d'une transposition intramoléculaire.

Le présent travail est une généralisation de ces synthèses appliquée aux dérivés anilins des hydroxyméthylène-cyclohexène-2 one-1 du type (I) avec successivement :

- (a)  $R_1 = CH_3, \quad R_2 = R_3 = H,$   
 (b)  $R_1 = C_2H_5, \quad R_2 = CH_3, \quad R_3 = H,$   
 (c)  $R_1 = CH_3, \quad R_2 = H, \quad R_3 = C_6H_5.$

Nous avons décrit antérieurement <sup>(2)</sup> le composé (I a); il donne avec d'excellents rendements par simple mélange des constituants un dérivé aniliné fondant à 177°. Les composés (I b) et (I c) ont été obtenus de la même manière par la réaction de Claisen (action du formiate d'éthyle sur la cyclohexénone correspondante en présence de sodium ou d'éthylate de sodium) :

(I b) bout à 120° sous 14 mm et donne un dérivé aniliné fondant à 134°;

(I c) bout à 164° sous 5 mm et donne un dérivé aniliné fondant à 137°.

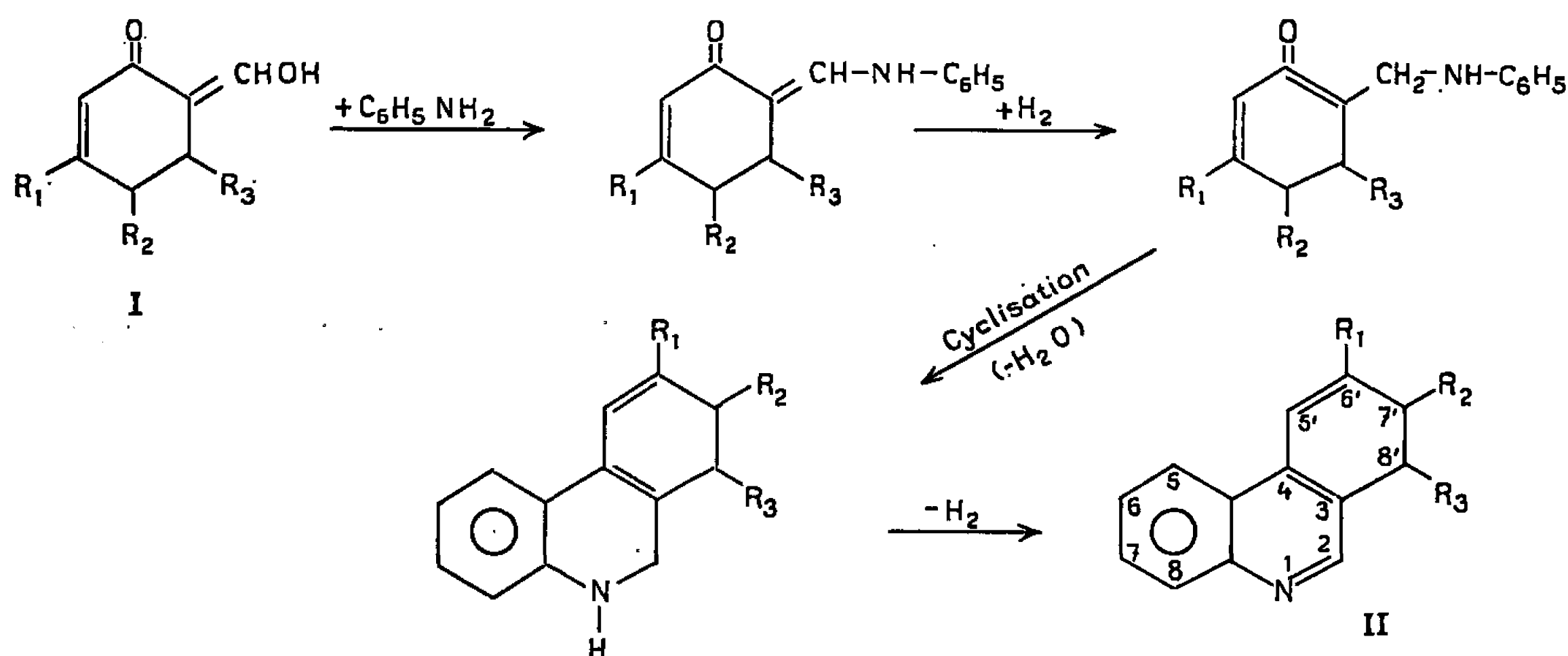
A l'inverse de ce qui se produit pour les anilino-méthylène-tétralones, la cyclisation directe de ces composés n'est pas réalisable et cela quel que soit le mode de cyclisation utilisé, en raison d'une résinification à peu près totale des composés mis en œuvre. Mais elle devient possible après hydrogénation partielle, par voie catalytique, en anilino-méthyl-cyclohexénone. On se retrouve alors dans le cas des anilino-cétones plus simples étudiées par E. Blaise <sup>(3)</sup> pour lesquelles il a établi le mécanisme de la réaction de Doebner et Miller. Dès lors on peut écrire la suite de réactions (*figure*).

On obtient finalement un composé (II) qui est identique à celui qu'on aurait pu obtenir sans transposition par cyclisation directe de l'anilino-méthylénique correspondant, si celle-ci avait été possible. Toutefois les rendements sont très médiocres; ils oscillent entre 10 et 20 %. La résinifi-



cation est en effet très importante et l'isolement des bases quinoléiques est assez laborieuse.

La cyclisation est réalisée selon Blaise (*loc. cit.*) en chauffant à reflux, pendant 5 h, l'anilinométhylcyclénone correspondante dans l'alcool absolu contenant du chlorhydrate d'aniline. Après avoir chassé l'alcool sous vide, on agite le résidu avec de la potasse à 20 % et l'on extrait à l'éther. Après évaporation de ce dernier, il reste un résidu dont on élimine l'aniline par distillation poussée; on le reprend alors par une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate précipite au bout de quelques minutes. Après



recristallisation dans l'alcool, on le traite par de la soude 2 N en présence d'éther. Le résidu éthéré est constitué par la base cherchée qu'on fait recristalliser dans le mélange eau-alcool.

Nous avons ainsi préparé les bases suivantes qui ne figurent pas encore dans les répertoires :

(II a) : Benzo-3.4 dihydro-7'.8' méthyl-6' quinoléine; F 76°; picrate F 170°;

(II b) : Benzo-3.4 dihydro-7'.8' éthyl-6' méthyl-7' quinoléine; F 55°; picrate F 166°;

(II c) : Benzo-3.4 dihydro-7'.8' méthyl-6' phényl-8' quinoléine; F 110°; picrate F 186°.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) F. BOYER et J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1945.

(<sup>2</sup>) F. BOYER et J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 556.

(<sup>3</sup>) BLAISE et MAIRE, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 93 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1908, p. 667.

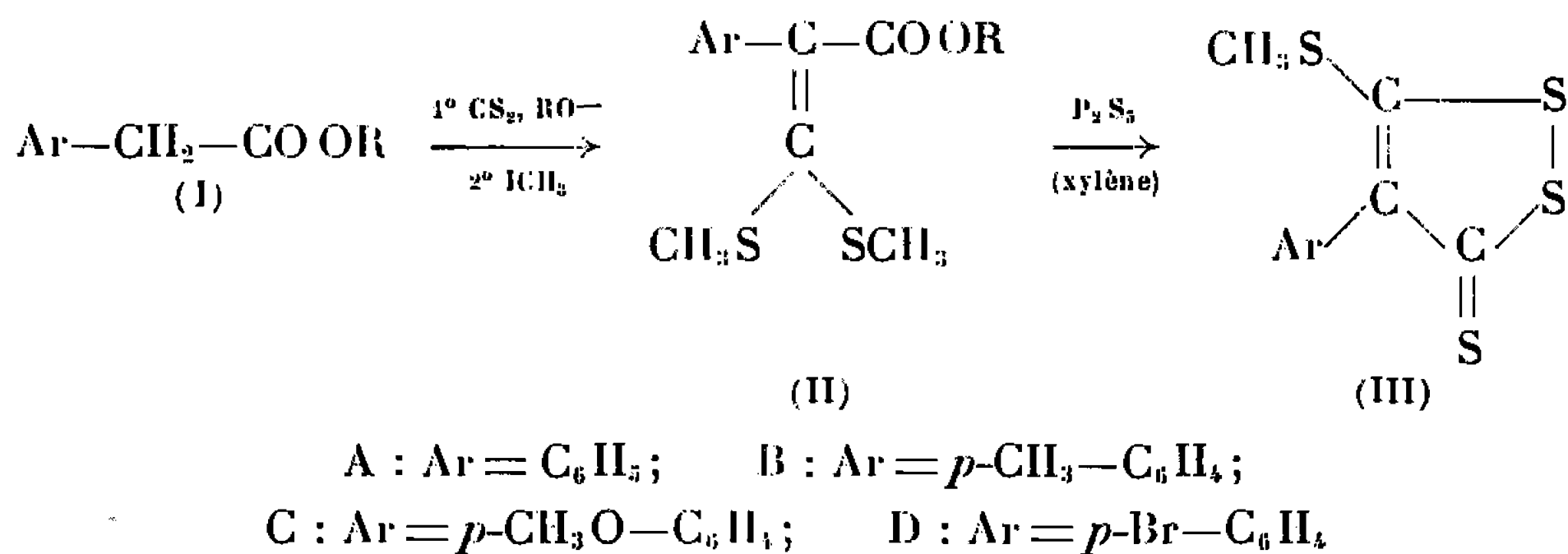
(Laboratoire de Chimie appliquée  
et d'Œnologie de la Faculté des Sciences,  
boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)



CHEMIE ORGANIQUE. — *Condensation du sulfure de carbone et des esters des acides arylacétiques : Synthèse d'aryl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 thiones-3*. Note (\*) de M<sup>me</sup> MONIQUE MARCEAU et M. ANDRÉ THUILLIER, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation du sulfure de carbone et des esters des acides arylacétiques conduit après méthylation aux esters des acides aryl-2 bis-(méthylthio)-3.3 propénoïques. La sulfuration de ces derniers par le pentasulfure de phosphore permet d'obtenir les aryl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 thiones-3.

L'action du soufre sur le cumène est utilisée pour préparer la phényl-4 dithiole-1.2 thione-3 (<sup>5</sup>). A. Leroy et J. Vialle ont montré qu'on obtient comme sous-produit de cette sulfuration la mercapto-5 phényl-4 dithiole-1.2 thione-3. La méthylation du sel de potassium de cette dernière conduit à la méthylthio-5 phényl-4 dithiole-1.2 thione-3 (III-A; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (<sup>7</sup>). Plus récemment C. Bouillon et J. Vialle ont obtenu ce même composé par action du soufre sur l'iodure de méthylthio-3 phényl-4 dithiole-1.2 ylium, en solution dans la pyridine (<sup>2</sup>). Nous décrivons ici une méthode de synthèse de ce composé (III-A, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), et plus généralement des aryl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 thiones-3 (III), résumée par le schéma suivant :



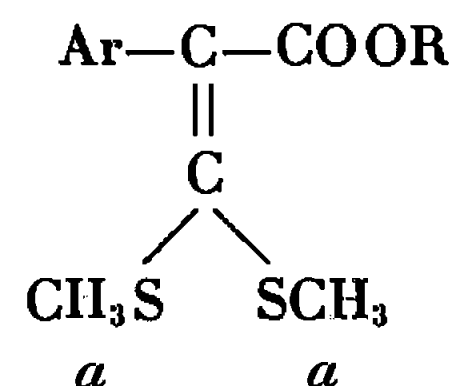
L'emploi d'un alcoolate tertiaire qui avait conduit à de bons résultats dans le cas des cétones (<sup>6</sup>), nous a permis de réaliser l'addition du sulfure de carbone sur les esters (I). Les produits primaires de condensation n'ont pas été isolés, mais méthylés dans le milieu réactionnel, et les dérivés diméthylés correspondants (II) obtenus avec des rendements de l'ordre de 50 %.

Les analyses et les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les structures (II). Sur les spectres de R. M. N., on trouve, dans les régions attendues, avec les intensités et les multiplicités prévues, les signaux correspondant aux hydrogènes benzéniques et aux groupements méthyles et méthylènes des molécules correspondantes.

La sulfuration des esters (II) par le pentasulfure de phosphore, dans le xylène, a conduit aux dithiole-thiones attendues (III) avec des rendements de 70 à 80 %. Cette formation du cycle dithiolique aux dépens



TABLEAU I.

*Aryl-2 bis (méthylthio)-3.3 propénoates d'alkyles (II).*

Composé.	Ar.	R.	$\bar{\epsilon}$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$ ).	Rdt (%).	Analyse.	C.	H.	S.	R. M. N. [ $\delta(10^{-6})$ ].	Protons.	I. R. $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).
(II-A).....	$\text{C}_6\text{H}_5$ <i>b</i>	$\text{CH}_3$ <i>c</i>	136/0,1	48	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ :				2,12 ( <i>s</i> ); 2,33 ( <i>s</i> )	<i>a</i>	1715
					Calc. % :	56,66	5,55	—	3,67 ( <i>s</i> ); —	<i>c</i>	
					Tr. % :	57,36	6,02	—	7,27 —	<i>b</i>	
(II-A)'.....	$\text{C}_6\text{H}_5$ <i>b</i>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ <i>c \quad d</i>	127/0,05	44	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ :				1,23 ( <i>t</i> ); J=7,2	<i>c</i>	1715
					Calc. % :	58,17	6,01	23,90	2,13 ( <i>s</i> ); 2,34 ( <i>s</i> )	<i>a</i>	
					Tr. % :	57,95	5,92	23,75	4,17 ( <i>q</i> ); J=7,2	<i>d</i>	
									7,31 —	<i>b</i>	
(II-B).....	$p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ <i>e \quad b</i>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ <i>c \quad d</i>	136/0,1	48	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ :				1,24 ( <i>t</i> ); J=7,2	<i>c</i>	1713
					Calc. % :	59,54	6,42	22,71	2,16 ( <i>s</i> ); 2,34 ( <i>s</i> )	<i>a</i>	
					Tr. % :	59,63	6,61	22,47	2,34 ( <i>s</i> ); —	<i>e</i>	
									4,18 ( <i>q</i> ); J=7,2	<i>d</i>	
									7,18 ( <i>m</i> ); —	<i>b</i>	
(II-C).....	$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ <i>e \quad b</i>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ <i>c \quad d</i>	160/0,12	50	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$ :				1,25 ( <i>t</i> ); J=7,2	<i>c</i>	1715
					Calc. % :	56,34	6,08	—	2,15 ( <i>s</i> ); 2,34 ( <i>s</i> )	<i>a</i>	
					Tr. % :	56,79	6,11	—	3,74 ( <i>s</i> ); —	<i>e</i>	
									4,17 ( <i>s</i> ); J=7,2	<i>d</i>	
									7,02 ( <i>m</i> ); —	<i>b</i>	

Les spectres de R. M. N. de ces composés, en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été déterminés sur Varian A 60. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million à partir du T. M. S. en référence interne, les couplages en cycles par seconde.

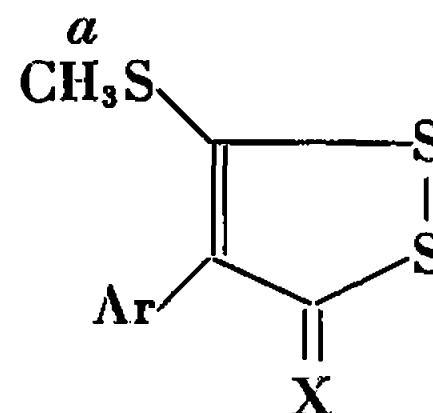
(*s*), singulet; (*t*), triplet; (*q*), quadruplet; (*m*), multiplet.

Les protons des noyaux benzéniques *p*-disubstitués apparaissent en première approximation en système AB ( $J_{AB} = 8,8 \text{ c/s}$ ). Le déplacement chimique indiqué correspond au centre du quartet.



TABLEAU II.

*Aryl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 thiones-3* (III) (X=S)  
*et p-méthoxy-phényl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 one-3* (IV) (X=O)



Composé.	Ar.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse.	C.	H.	S.	R. M. N. [ $\delta$ (10 <sup>-6</sup> )].	Protons.
(III-A).....	$\text{C}_6\text{H}_5$ <i>b</i>	127,5 (AE)	73	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_4$ :				2,62 (s)	<i>a</i>
				Calc. % :	46,84	3,14	50,02	-	-
				Tr. % :	46,84	3,11	49,87	7,44 (m)	<i>b</i>
(III-B).....	<i>p</i> - $\text{CH}_3$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ <i>c</i> <i>b</i>	128-129 (AE)	79	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_4$ :				2,39 (s)	<i>c</i>
				Calc. % :	48,85	3,73	47,42	2,64 (s)	<i>a</i>
				Tr. % :	48,66	3,44	47,19	7,19 (m)	<i>b</i>
(III-C).....	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ <i>c</i> <i>b</i>	123-124 (AE)	63	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}_4$ :				2,62 (s)	<i>a</i>
				Calc. % :	46,12	3,52	44,77	3,80 (s)	<i>c</i>
				Tr. % :	46,29	3,46	44,59	7,09 (m)	<i>b</i>
(III-D).....	<i>p</i> -Br- $\text{C}_6\text{H}_4$	162-164 (B)	55 (*)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrS}_4$ :				-	-
				Calc. % :	35,82	2,10	-	-	-
				Tr. % :	36,37	2,25	-	-	-
(IV-C).....	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ <i>c</i> <i>b</i>	86 (MeOH)	78	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_3$ :				2,59 (s)	<i>a</i>
				Calc. % :	48,86	3,73	35,58	3,82 (s)	<i>c</i>
				Tr. % :	48,55	3,59	35,30	7,13 (m)	<i>b</i>

Solvants de cristallisation : AE, acétate d'éthyle; B, benzène. On obtient des cristaux orangés.

Les spectres de R. M. N. de ces composés en solution dans le deutérochloroforme ont été déterminés sur Varian A 60. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million à partir du T. M. S. en référence interne. (s), singulet; m, multiplet. En première approximation les hydrogènes des noyaux benzéniques *p*-disubstitués forment un système AB ( $J_{AB} = 8,8$  c/s) le déplacement chimique indiqué correspond au centre du quartet.

(\*) Le dérivé (II) correspondant [ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1712$  cm<sup>-1</sup>], obtenu brut avec un rendement de 74 % a été sulfuré directement.



d'un groupe ester, et de l'un des méthylthio d'un groupement bis (méthylthio)-méthylène avait déjà été observé par H. Davy et J. Vialle dans la sulfuration du bis-(méthylthio)-méthylène malonate d'éthyle <sup>(1)</sup>.

Le composé (III-A) ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) a été comparé aux composés obtenus par A. Leroy et C. Bouillon par les méthodes citées ci-dessus et leur est identique (les spectres infrarouges sont superposables, le point de fusion mélangé ne présente aucune dépression). D'autre part l'oxydation selon Klingsberg <sup>(2)</sup> de cette dithiolethione permet d'obtenir l'iodure de méthylthio-3 phényl-4 dithiole-1.2 ylium <sup>(3)</sup> et la déméthylation de ce dernier par le chlorhydrate de pyridine conduit à la phényl-4 dithiole-1.2 thione-3 <sup>(4)</sup>.

Une désulfuration de (III-A) ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) par le nickel Raney W-2 dans l'alcool éthylique a conduit au cumène, identifié par comparaison directe des temps de rétention en chromatographie en phase vapeur.

L'acétate mercurique permet de passer des dithiole-thiones (II) aux dithiolones correspondantes <sup>[(1), (3)]</sup>. Nous avons ainsi préparé la *p*-méthoxy-phényl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 one-3 (IV). Son spectre infrarouge présente une bande carbonyle à  $1635\text{ cm}^{-1}$ .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II.

*Méthodes expérimentales.* — Les condensations du sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium, et les sulfurations ont été réalisées selon des méthodes décrites ailleurs <sup>(5)</sup>.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

<sup>(1)</sup> B. BOTTCHE, *Ber.*, 81, 1948, p. 376.

<sup>(2)</sup> C. BOUILLON et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1173.

<sup>(3)</sup> C. BOUILLON et J. VIALLE, Résultats non publiés.

<sup>(4)</sup> H. DAVY, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1962.

<sup>(5)</sup> E. K. FIELDS, *J. Amer. chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4255.

<sup>(6)</sup> E. KLINGSBERG, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 1568.

<sup>(7)</sup> A. LEROY, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1961.

<sup>(8)</sup> P. MOUCHEL et A. THUILLIER, Résultats non publiés.

<sup>(9)</sup> A. THUILLIER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398; 1962, p. 2182, 2187 et 2194.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences,  
rue du Gaillon, Caen, Calvados.)

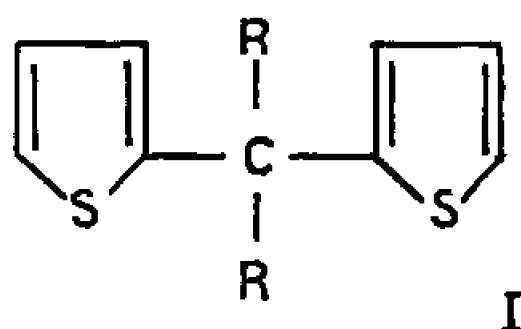


CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse générale des tétraalkyl-méthanés par hydrogénéation désulfurante de di-(thiényl-2)-2.2 alcanes*. Note (\*) de M. MICHEL SY et Mlle MICHÈLE MAILLET, présentée par M. Henri Moureu.

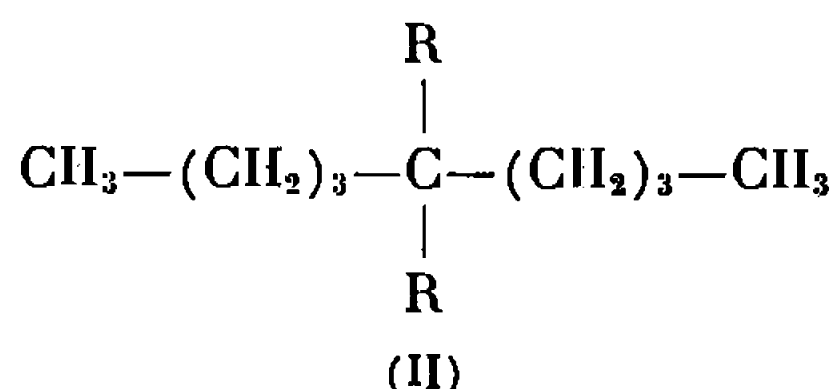
L'hydrogénation désulfurante de di-(thiényl-2)-2.2 alcanes pratiquée dans les conditions habituelles est une méthode générale de synthèse des tétraalkyl-méthanés et en particulier du diméthyl-dibutyl-méthane et du tétrabutyl-méthane.

De nombreux travaux ont porté sur l'hydrogénation désulfurante des dérivés du thiophène depuis les Mémoires de Blicke et Sheets (<sup>1</sup>) et ceux de Papa, Schwenk et Ginsberg (<sup>2</sup>). Grâce à cette méthode, lors de travaux antérieurs (<sup>3</sup>), nous avons pu ainsi synthétiser entre autres des acides gras ramifiés, des diacides aliphatiques ou  $\omega$ -aryl-aliphatiques souvent difficiles à obtenir par les méthodes de préparation déjà décrites dans la littérature.

Dans le présent travail, la méthode d'hydrogénation désulfurante a été appliquée à des di-(thiényl-2)-2.2 alcanes de formule générale (I), ce qui nous a permis d'obtenir des tétraalkyl-méthanés de formule (II). Ainsi, le di-(thiényl-2)-2.2 propane (Ia, R = CH<sub>3</sub>) conduit au diméthyl-dibutyl-méthane (Ha, R = CH<sub>3</sub>) ou diméthyl-5.5 nonane.



- |     |                                   |
|-----|-----------------------------------|
| (a) | R = CH <sub>3</sub>               |
| (b) | R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| (c) | R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (d) | R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |

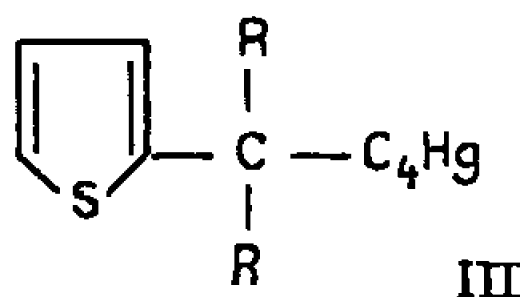


De même, l'hydrogénation désulfurante du di-(thiényl-2)-2.2 pentane (Ib, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) donne le diéthyl-dibutyl-méthane (Iib, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ou diéthyl-5.5 nonane; le di-(thiényl-2)-2.2 heptane (Ic, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) donne le dipropyl-dibutyl-méthane (Iic, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) ou dipropyl-5.5 nonane.

La méthode appliquée au di-(thiényl-2)-2.2 nonane (Id, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) permet la synthèse du tétrabutyl-méthane (Id, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) ou dibutyl-5.5 nonane qui fut décrit dans la littérature par Karrer (<sup>4</sup>) et plus récemment



par Desgrandchamps, Deluzarche et Maillard <sup>(\*)</sup>. Ces auteurs décrivent les méthodes de synthèse de tétraalkyl-méthanes et obtiennent le tétrabutyl-méthane par condensation magnésienne entre le bromure de *n*-butyl-magnésium et le tributyl-chloro-méthane en présence de chlorure mercurique mais leur rendement en tétrabutyl-méthane n'est que de 8 %. Or, l'hydrogénation désulfurante que nous effectuons permet des rendements de 50 à 60 %, les meilleurs rendements étant obtenus avec les composés de plus faible poids moléculaire. Les rendements peuvent d'ailleurs être augmentés en utilisant de plus fortes quantités de nickel de Raney, car, lors des hydrogénations effectuées, nous aboutissons à côté des tétraalkyl-méthanes, à des composés qui possèdent encore un noyau thiophénique (5 %), c'est-à-dire que, selon les quantités de catalyseur utilisé, il est possible d'hydrogéner un ou deux noyaux thiophènes. Ces composés possèdent la formule générale (III) et le tributyl-(thiényl-2) méthane (III*d*, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), en particulier, a pu être isolé.



Les hydrogénations désulfurantes sont opérées dans l'éthanol en présence de nickel de Raney, lui-même préparé à partir de l'alliage de Raney.

Les di-(thiényl-2)-2.2 alcanes (I) sont obtenus par généralisation de la méthode que nous avons utilisée pour la synthèse du di-(thiényl-2)-2.2 propane <sup>(\*)</sup> c'est-à-dire en condensant une cétone symétrique (acétone, diéthyleétone, dipropyleétone, dibutyleétone) sur le thiophène en présence d'acide sulfurique à 72 %.

Notre méthode est générale et en condensant la dipentyleétone sur le méthyl-2 thiophène on obtient le bis-(méthyl-5-thiényl-2)-2.2 undécane qui donne par hydrogénation désulfurante le tétrapentyl-méthane.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) F. F. BLICKE et D. G. SHEETS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3768.

(<sup>2</sup>) D. PAPA, E. SCHWENK et H. F. GINSBERG, *J. Organic Chem.*, 14, 1949, p. 723.

(<sup>3</sup>) Voir à ce sujet M. SY, N. P. BUU-HOÏ et N. DAT XUONG, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1224; M. SY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1175.

(<sup>4</sup>) P. KARRER et F. FERRI, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 358; H. STAUDINGER, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 866; A. D. PETROV et E. A. TCHERNICHEV, *Izv. Akad. S. S. S. R. Otd. Chim.*, 1952, p. 1082.

(<sup>5</sup>) G. DESGRANDCHAMPS, A. DELUZARCHE et A. MAILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 264.

(<sup>6</sup>) Pour la synthèse voir M. SY et M. MAILLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1495 et 2635; M. MAILLET, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, avril 1965.



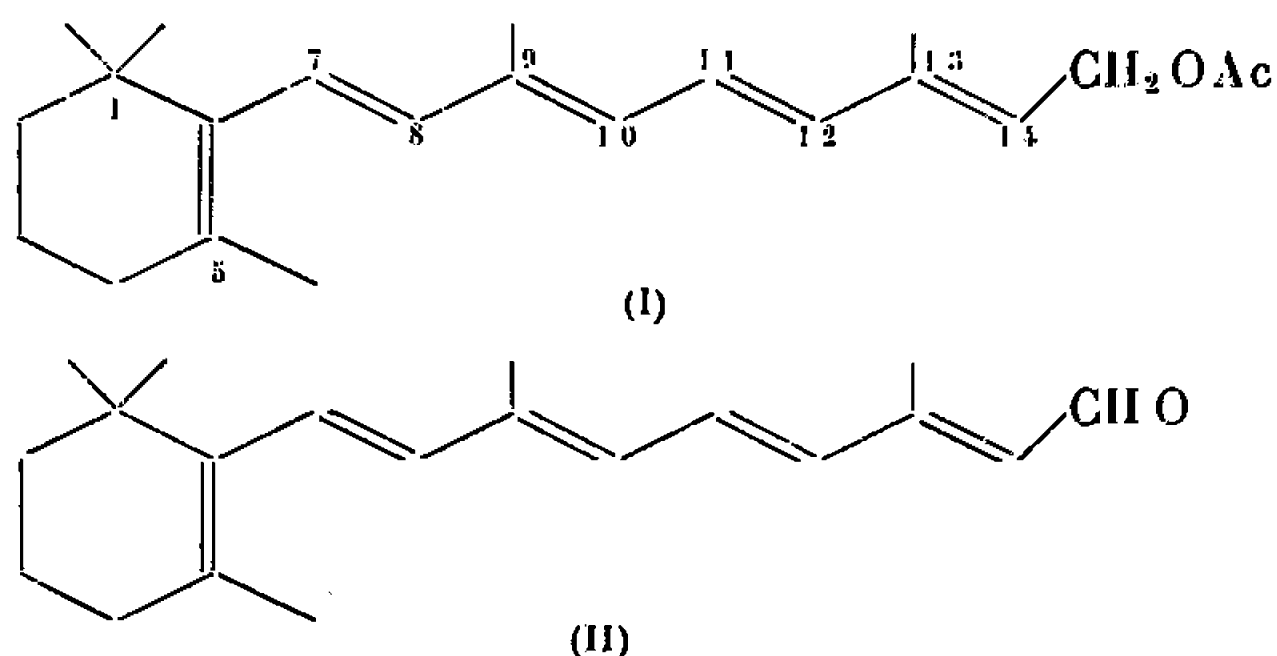
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation photochimique de la vitamine A.*  
 Note (\*) de M<sup>me</sup> MADELEINE MOUSSERON-CANET, MM. JEAN-CLAUDE MANI,  
 CLAUDE FAVIE et DAN LERNER, transmise par M. Max Mousseron.

Quelques résultats préliminaires concernant l'isomérisation photochimique de la vitamine A (rétinol) et de son acétate sont rapportées : on assiste à la formation d'un dimère. Dans le cas du rétinol on observe une isomérisation *trans* → *cis* de la double liaison 13.

L'isomérisation primaire 7-*trans* → 7-*cis* évoluant irréversiblement en système rétro à conjugaison exocyclique, observée dans la série de la  $\beta$ -ionone et des esters  $\beta$ -ionylidèneacétiques <sup>(1)</sup> devait nous amener à envisager l'isomérisation photochimique du rétinol.

Pour expliquer la modification, au cours de l'irradiation ultraviolette, des courbes d'absorption de solutions alcooliques (5 mg/l) d'acétate de rétinol, une forme « activée » de l'isoanhydro vitamine A avait été suggérée <sup>(2)</sup>.

L'acétate du rétinol *trans* (I) est irradié dans le méthanol. On observe l'aplatissement très rapide du sommet à 325 m $\mu$  et le développement de bandes à la fois en deçà et au-delà de cette limite. L'infrarouge montre à côté de l'affaiblissement de la bande CH=CH *trans* à 960 cm<sup>-1</sup>, la disparition totale des bandes C=O à 1745 cm<sup>-1</sup> et C—O à 1250 cm<sup>-1</sup> et l'apparition d'une forte bande à 1020 cm<sup>-1</sup>, vibration C—O d'un éther : (I) a perdu une molécule d'acide acétique et fixé l'alcool méthylique au moyen de ponts éther.



Les transformations photochimiques subies par (I) irradié en solution hexanique à  $\lambda_{\text{max}}$  325 m $\mu$  sont suivies par spectrographie ultraviolette, infrarouge, R. M. N. et par chromatographie sur couche mince [(1)-(3)]. Après 1 h 30 mn d'irradiation une chromatographie sur couche mince de silice effectuée en chambre noire et sous atmosphère d'azote R, permet d'isoler un dérivé C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (Rdt 60 %). Les spectres infrarouges de (I) et de son isomère sont très proches.



Le spectre ultraviolet de ce produit présente un maximum aplati vers  $290\text{ m}\mu$ , ce qui correspond à une diminution du nombre de doubles liaisons conjuguées. En ce qui concerne les spectres R. M. N. de l'acétate avant et après irradiation on note les valeurs ci-dessous : pour (I) on note à  $8,99\tau$  les méthyles en  $C_{11}$ , à  $8,32\tau$  le méthyle en  $C_3$ , à  $8,06\tau$  le méthyle en  $C_9$ , à  $8,10\tau$  le méthyle en  $C_{13}$ , à  $8,01\tau$  le méthyle du groupement acétate. Tous ces signaux se retrouvent dans le spectre du produit d'irradiation. Les protons en  $C_{10}$  et  $C_{12}$  couplés avec le proton en  $C_{11}$  donnent deux doublets :  $3,93\text{--}4,10\tau$  ( $J = 11\text{ Hz}$ ),  $3,71\text{--}3,93\tau$  ( $J = 14\text{ Hz}$ ) tandis que le proton en  $C_{11}$  donne quatre raies :  $3,18\text{--}3,37\text{--}3,42\text{--}3,60\tau$  ( $J = 11$  et  $14\text{ Hz}$ ). Le proton en  $C_{14}$  donne un triplet centré à  $4,44\tau$  ( $J = 7,5\text{ Hz}$ ) par couplage avec le méthylène  $C_{13}$  dont le doublet est situé à  $5,29\text{--}5,41\tau$  ( $J = 7,5\text{ Hz}$ ). Les deux protons en  $C_7$  et  $C_8$  donnent un seul pic à  $3,95\tau$  et non pas le quartet classique attendu pour un tel système AB. On retrouve ce phénomène dans le spectre du rétinol et de l'acide rétinoïque ainsi que dans ceux des alcools  $\beta$ -ionylidèneacétiques.

Dans le spectre R. M. N. de l'acétate irradié on note une profonde modification de la région oléfinique. La courbe d'intégration montre que le nombre total de protons oléfiniques a diminué dans la molécule au profit des protons portés par des carbones saturés, suggérant l'existence d'un dimère (<sup>4</sup>). La spectrographie de masse a confirmé cette hypothèse : on note en effet le pic  $m/e = 656$  du dimère  $C_{34}H_{64}O_4$ ; parmi les autres pics principaux il faut signaler ceux correspondants à la scission de un et de deux groupements acétates et celui correspondant au monomère  $C_{22}H_{32}O_2$ . Le spectre ultraviolet du dimère,  $\lambda_{\text{max}} = 293\text{ m}\mu$ ,  $\epsilon 25\,000$  montre qu'il existe un seul chromophore à quatre doubles liaisons conjuguées. La déformation de la courbe vers  $260\text{ m}\mu$  suggère la présence d'un chromophore correspondant à une conjugaison moins intense. Cet argument est en faveur d'un dimère non symétrique. Sa structure est sans doute à rapprocher de celle du kitol isolé de l'huile de foie de poisson (<sup>5</sup>).

Le rétinol *trans* (II) en solution dans l'hexane est irradié pendant 1 h 30 mn à  $\lambda 380\text{ m}\mu$  (<sup>6</sup>). Une chromatographie sur couche mince de silice permet de séparer à côté de 50 % de rétinol non isomérisé, 25 % d'un mélange de (II) et de l'isomère 13-*cis* formé au cours de l'irradiation.

Les spectres ultraviolet et infrarouge du mélange des deux aldéhydes sont identiques à ceux de l'isomère 13-*trans* initial.

Le spectre R. M. N. de (II) présente à  $8,98\tau$  le signal des méthyles en  $C_{11}$ , à  $8,31\tau$  le méthyle en  $C_3$ , à  $8,01\tau$  le méthyle en  $C_9$ , et à  $7,70\tau$  le pic du méthyle en  $C_{13}$  fortement déplacé vers les champs faibles par le carbonyle de la fonction aldéhyde et dédoublé par couplage à longue distance avec le proton en  $C_{14}$  ( $J \neq 1\text{ Hz}$ ). Le proton aldéhydique donne un doublet à  $-0,03\tau$  ( $J = 7,5\text{ Hz}$ ), les protons en  $C_{12}$  et  $C_{10}$  donnent un doublet



par couplage avec le proton en  $C_{11}$  : 3,58-3,83  $\tau$  ( $J = 14$  Hz), 3,83-4,0  $\tau$  ( $J = 11$  Hz), tandis que le proton en  $C_{11}$  donne quatre raies à 2,73-2,92-2,98-3,17  $\tau$  ( $J = 11$  et 14 Hz). Comme dans le cas de (I) les protons en  $C_7$  et  $C_8$  donnent un pic unique à 3,86  $\tau$ .

Dans le spectre R. M. N. du rétinol irradié les pics des méthyles en  $C_1$ ,  $C_5$  et  $C_9$  sont inchangés et on n'observe pas de dédoublement dans le spectre du mélange. Par contre, on note à côté du pic à 7,70  $\tau$  du méthyle en  $C_{13}$  un doublet à 7,88  $\tau$  ( $J \neq 1$  Hz). La courbe d'intégration montre que l'ensemble des pics à 7,70 et 7,88  $\tau$  correspond à trois protons. Le pic à 7,88  $\tau$  correspond au méthyle en  $C_{13}$  de l'isomère 13-*cis* du rétinol. Pour le rétinol 13-*cis* le pic du proton aldéhydique est également déplacé : on note à côté du doublet centré à - 0,04  $\tau$  de l'isomère 13-*trans* le doublet à - 0,08  $\tau$  de l'isomère 13-*cis*, avec la même constante de couplage ( $J = 7,5$  Hz).

Les courbes d'intégration permettent d'évaluer à environ 65 % la proportion d'isomère 13-*cis* dans le mélange. La valeur très voisine des  $R_f$  de ces isomères et peut-être l'existence d'un équilibre entre les deux formes ne nous ont pas permis d'isoler jusqu'à présent l'isomère 13-*cis* pur.

(\*) Séance du 29 novembre 1965.

(<sup>1</sup>) M. MOUSSERON-CANET, M. MOUSSERON, P. LEGENDRE et J. WYLDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 379; M. MOUSSERON-CANET, *Pure and Applied Chem.*, 2, 1964, p. 481.

(<sup>2</sup>) M. SOBKOTA, S. KAM, W. WINTERNITZ et E. BRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1964, p. 1162.

(<sup>3</sup>) M. MOUSSERON-CANET, C. FAVIE, D. LERNER et J. C. MANI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965 (sous presse).

(<sup>4</sup>) Des données analytiques moins certaines que la spectrométrie de masse nous avaient conduits à envisager la formation d'un monomère (<sup>1</sup>).

(<sup>5</sup>) R. KANEKO, *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1959, p. 177.

(<sup>6</sup>) M. MOUSSERON-CANET et J. C. MANI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965 (sous presse).

(École Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue École Normale, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Électrophorèse de la zéine sur gel d'amidon* (1).

Note (\*) de MM. JACQUES LANDRY et MARC SALLANTIN, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrophorèse sur gel d'amidon en milieu urée 6 M à pH 3,5 permet de résoudre la zéine en 13 composants. L'allure des diagrammes dépend des conditions de préparation de la zéine.

L'hétérogénéité de la zéine a déjà fait l'objet de nombreux travaux signalés par Turner et coll. (2). Ces mêmes auteurs la fractionnent en quatre composants par électrophorèse sur gel d'amidon en milieu urée 8 M. Nous avons appliqué cette technique, et nous avons amélioré son pouvoir de résolution, afin d'étudier le comportement électrophorétique des zéines de diverses origines et des principales fractions que nous avons obtenues par chromatographie de ces protéines sur gel de Séphadex (3).

Trois échantillons ont été utilisés dans cette étude : zéine commerciale (Nutritional Biochemical Corporation) brute ( $Z_a$ ) ou purifiée ( $Z_b$ ) selon les techniques de Chittenden et Osborne (4) et zéine extraite d'une mouture de grain total I. N. R. A. 260 par un mélange aqueux d'isopropanol (60 % en poids) et purifiée ( $Z_c$ ) dans les mêmes conditions que la précédente.

Avant d'être soumises à l'électrophorèse, les fractions obtenues par chromatographie, sont concentrées par dialyse en milieu urée 8 M soit sous pression soit contre une solution de dextrans à 40 %. Cette méthode de concentration a été préférée aux techniques de précipitation afin d'éviter les pertes et surtout les modifications de la taille des molécules, la mobilité étant une fonction du degré d'encombrement.

Les gels sont préparés selon la technique décrite par Smithies (5). Leurs caractéristiques sont les suivantes : 12 % d'amidon, urée 6 M, pH 3,5 (tampon acide lactique-lactate d'aluminium) et force ionique 0,0066 en négligeant les effets de l'urée (6).

Les échantillons déposés dans le gel par l'intermédiaire d'une bande de papier sont soumis à un champ électrique de 10 à 14 V/cm pendant une période de 20 h. Le tampon des bacs à électrodes est continuellement renouvelé pour compenser les effets électrolytiques et la température (10 à 15°) est maintenue constante par refroidissement des faces inférieure et supérieure du gel. Après la migration, les zones protéiques sont révélées à l'aide d'une solution de nigrosine à 0,05 % dans l'acide acétique à 50 %.

La figure 1 montre un diagramme électrophorétique des trois échantillons soit fraîchement dissous ( $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_c$ ), soit en solution urée 8 M depuis 8 jours ( $Z'_a$ ,  $Z'_b$ ,  $Z'_c$ ). Dans le premier cas, la zéine commerciale brute ( $Z_a$ ) est scindée en trois bandes majeures et trois mineures se



détachant sur un fond continu partant de l'origine, tandis que cinq composants majeurs et huit mineurs sont dénombrés avec la même protéine purifiée ( $Z_b$ ) ou celle préparée au laboratoire ( $Z_c$ ). Pour ces deux dernières, la différence de proportions entre les composants disparaît quand l'âge de la solution augmente ( $Z'_b$  et  $Z'_c$ ). Ce phénomène suggère que les échantillons sont à différents stades de dénaturation. Par contre l'évolution de la zéine commerciale brute ( $Z_a$ ) est beaucoup plus lente, ce qui indiquerait une certaine stabilité vis-à-vis d'agents dénaturants tels que l'urée concentrée.

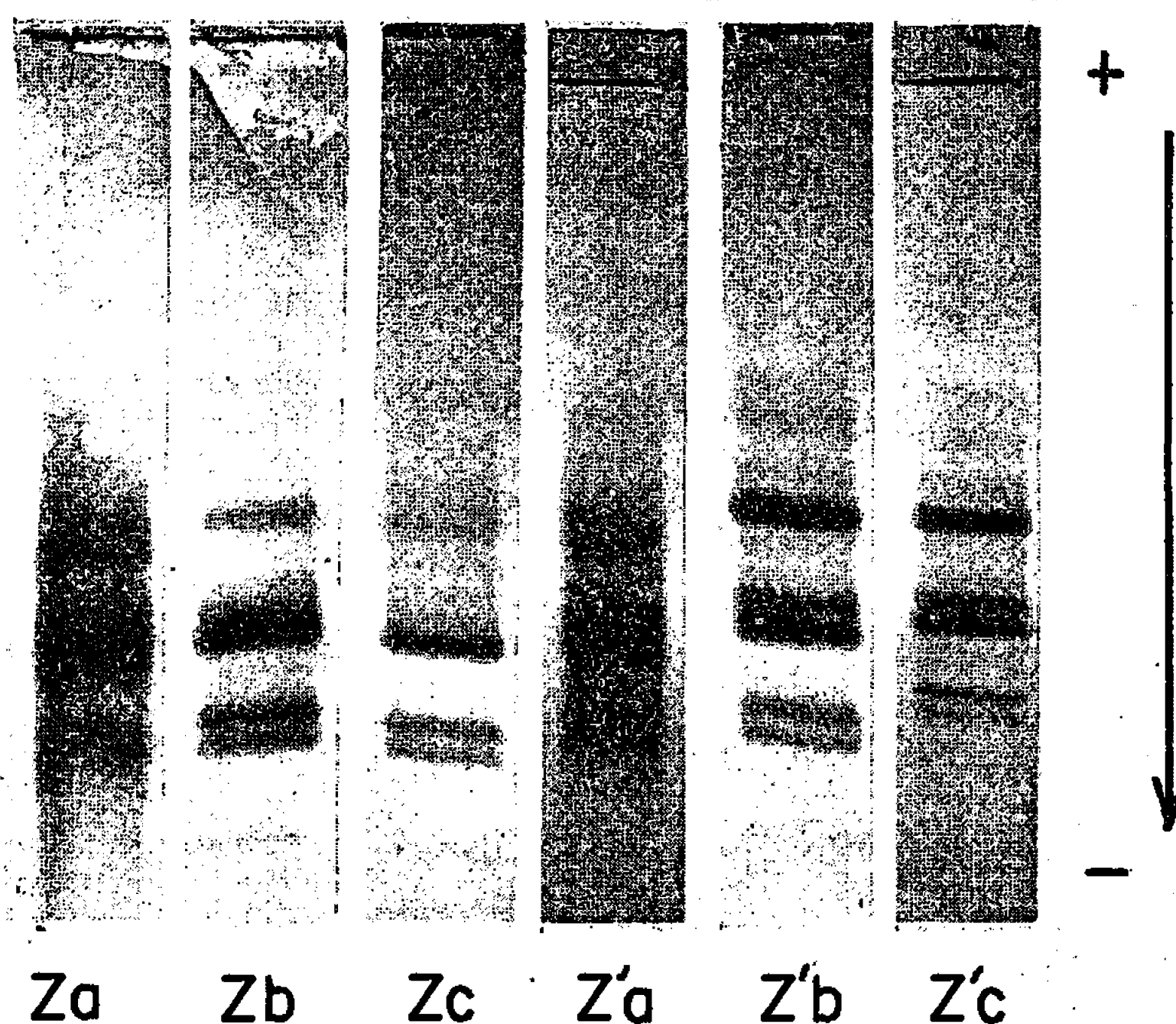


Fig. 1. — Électrophorèse des différentes sortes de zéine :  $Z_a$ , commerciale brute;  $Z_b$ , commerciale purifiée et  $Z_c$ , préparée au laboratoire, fraîchement dissoutes;  $Z'_a$ ,  $Z'_b$ ,  $Z'_c$ , les mêmes échantillons en solution depuis 8 jours.

La figure 2 concerne les fractions obtenues par chromatographie des protéines commerciales brute ou purifiée sur G 200. Celles-ci ont un degré d'encombrement d'autant plus faible que leur volume d'élution suivant lequel elles sont désignées croît.

Avec la zéine commerciale brute, la fraction A ( $A_a$ ) migre très faiblement. Néanmoins, elle donne, en présence de mercaptoéthanol dans le gel, un diagramme (non représenté ici) analogue à celui de la zéine totale : elle serait donc constituée de  $\beta$ -zéine (<sup>2</sup>). Les autres fractions C et D ( $C_a$  et  $D_a$ ) ont des différences de comportement peu marquées.

Pour la zéine purifiée, les composants les plus mobiles, absents dans la fraction C ( $C_b$ ), se trouvent dans la fraction D ( $D_b$ ). Cependant dans cette dernière, les composés lents qui devraient être en quantité minime



sont renforcés : il s'agirait d'une dénaturation des composés mobiles qui, sous l'action de l'urée changeraient de configuration, ou qui, en solutions concentrées auraient tendance à s'aggréger. Ce phénomène, bien qu'étant plus atténué, est visible avec la même fraction ( $D_n$ ) de la protéine brute.

Les résultats exposés confirment et complètent ceux de la chromatographie sur Séphadex. Ils mettent en évidence la nature particulière de la zéine commerciale brute. Celle-ci, par suite du traitement industriel, est formée d'un ou plusieurs complexes protéine-pigment particulièrement

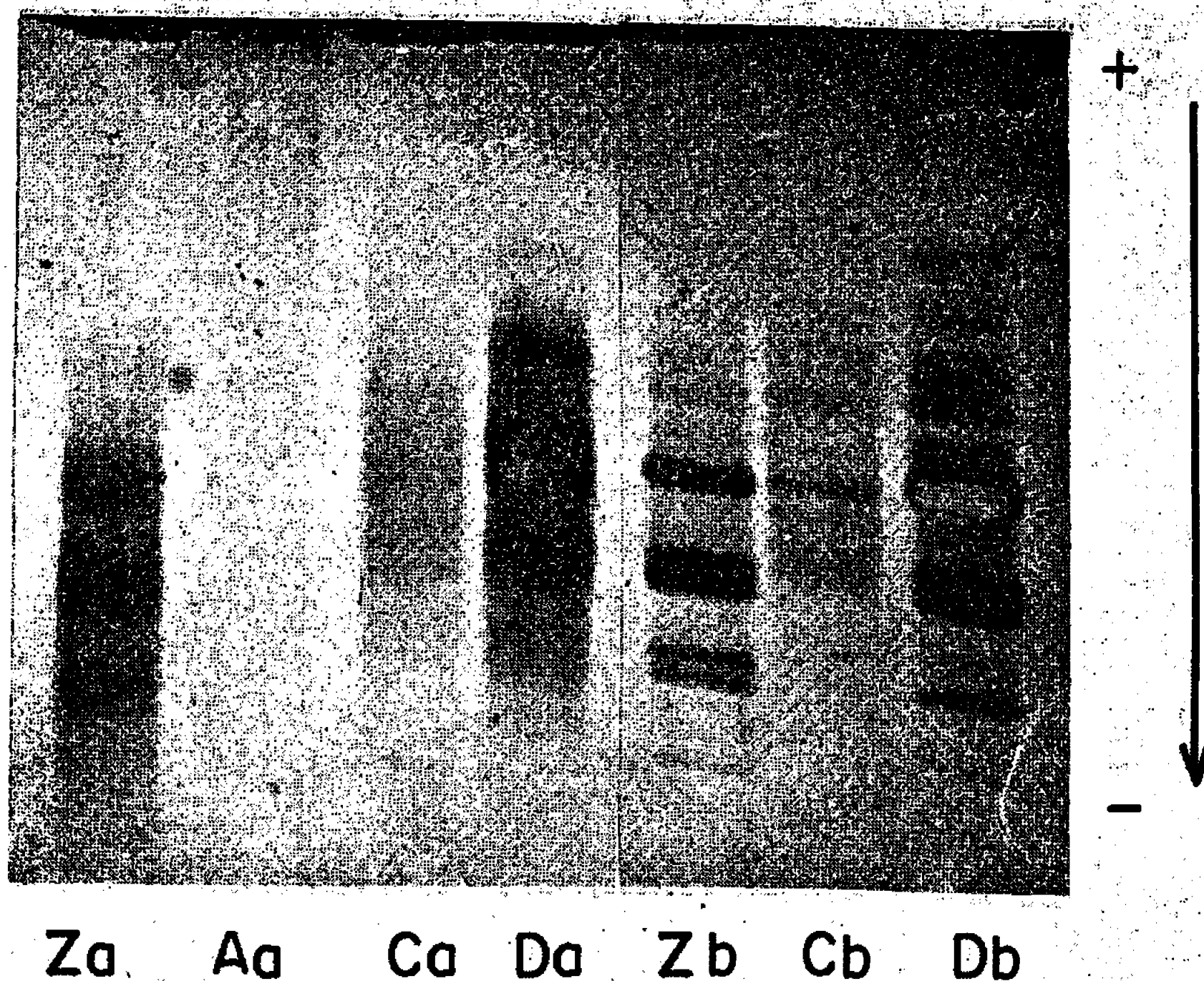


Fig. 2. — Électrophorèse des fractions obtenues par chromatographie sur G 200.  $Z_n$ , zéine commerciale brute totale;  $A_n$ ,  $C_n$ ,  $D_n$ , fractions A, C et D;  $Z_b$ , zéine commerciale purifiée totale;  $C_b$  et  $D_b$ , fractions C et D.

L'âge des solutions de  $Z_n$  et  $Z_b$  est le même que celui des fractions.

stables, que la purification selon les méthodes de Craine et coll. (1) ou de Chittenden et Osborne (4) ne parvient souvent pas à dissocier.

En empêchant la solvatation de certaines parties de la protéine, le pigment lié : 1° limite les changements de configuration pouvant se produire en présence des agents dénaturants; 2° masque des groupes susceptibles de s'ioniser; 3° modifie le degré d'encombrement des molécules et par conséquent leur comportement chromatographique sur Séphadex.

Ces effets joints à une grande polydispersité due à la rupture des ponts disulfures lors de l'extraction expliquent la nature diffuse des diagrammes obtenus avec ce type de protéines et ses fractions.



Cette technique qui est une amélioration de celle de Turner et coll. grâce à l'emploi d'une faible concentration en amidon, d'une force ionique peu élevée et d'une solution colorante très sensible, permet d'étudier qualitativement l'évolution de certains composants. En l'appliquant à l'échelon préparatif, il est possible de déterminer la composition en acides aminés des composants et d'avoir ainsi une connaissance plus approfondie de la structure de la zéïne.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat [n° E 9-(10)-40, FG-Fr-110] avec le Ministère de l'Agriculture des États-Unis.

(<sup>2</sup>) J. E. TURNER, J. A. BOUNDY et R. J. DIMLER, *Cereal Chem.*, 42, 1965, p. 452.

(<sup>3</sup>) J. LANDRY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2775.

(<sup>4</sup>) R. H. CHITTENDEN et T. B. OSBORNE, *Ann. Chem. J.*, 14, 1892, p. 32.

(<sup>5</sup>) O. SMITHIES, *Arch. Biochem. Biophys.*, suppl. I, 1962, p. 125.

(<sup>6</sup>) J. LANDRY, M. SALLANTIN, J. BAUDET et J. MOSSÉ, *Ann. Physiol. vég.*, 7, 1965 (sous presse).

(<sup>7</sup>) E. M. CRAINE, D. V. FREIMUTH, J. A. BOUNDY et R. J. DIMLER, *Cereal Chem.*, 38, 1961, p. 399.

(I. N. R. A., Station de Physiologie végétale,  
Étoile de Choisy, route de Saint-Cyr, Versailles, Yvelines.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la polymérisation de la lévane-sucrase de B. subtilis sous l'action du citrate ammoniaco-ferrique*. Note (\*) de MM. **ANDRÉ DELOBBE** et **RAYMOND DEDONDER**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La lévane-sucrase pure de *B. subtilis* se polymérise sous l'influence du citrate ammoniaco-ferrique qui de plus augmente sa thermostabilité. Les sites enzymatiques du polymère restent tous actifs et indépendants les uns des autres.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons montré que la lévane-sucrase pure de *B. subtilis* <sup>(2)</sup>, LS (O) (glucose → lévanes  $\beta$ -D-fructofuranosyl-transférase) thermolabile devenait totalement thermostable à 49° dans les conditions expérimentales choisies par addition d'un certain nombre de sels métalliques. Dans la présente Note nous montrons qu'en présence de citrate ammoniaco-ferrique (CAF) la lévane-sucrase LS (CAF) donne un polymère. Parmi toutes les propriétés physiques étudiées, seule la masse moléculaire a permis de distinguer la forme thermostable de la forme thermolabile. Nous avons en outre envisagé la possibilité d'une variation de la masse moléculaire au cours de la purification puisque nous avons constaté durant son déroulement une variation de la thermorésistance liée elle aussi à la présence d'un cation complexable par l'acide éthylène diamino-tétraacétique (EDTA).

Nous avons successivement étudié le spectre du pouvoir rotatoire entre 364 et 578 m $\mu$ , le spectre différentiel d'absorption entre 210 et 340 m $\mu$ , le point d'équivalence immunologique <sup>(3)</sup> qui nous ont donné des résultats identiques pour les deux formes d'enzyme.

Seule l'étude du poids moléculaire déterminé par tamisage moléculaire à travers des colonnes de gel de Sephadex <sup>(4)</sup> et par ultracentrifugation nous a permis de les distinguer.

En filtrant des solutions contenant 2 mg de protéine sur des colonnes de Sephadex G-100 saturé à 0° de tampon phosphate pH 6, 0,05 M (diamètre : 8 mm; hauteur : 770 mm), nous avons vérifié que la masse moléculaire de LS (O) était de l'ordre de 40 000 <sup>(2)</sup> et trouvé que LS (CAF) était exclue du même gel saturé de tampon phosphate additionné de CAF à la concentration de 330  $\mu$ g/ml (soit  $1 \cdot 10^{-3}$  at-g de fer par litre); par contre elle est retenue par des colonnes de Sephadex G-200 saturé de tampon phosphate additionné de CAF.

LS est donc capable de se polymériser sous l'action du citrate ammoniaco-ferrique. Nous avons déterminé à l'ultracentrifugeuse analytique Spinco les valeurs des constantes de sédimentation : à 20° pour des solutions de protéine à 4 mg/ml dans du tampon phosphate pH 6, 0,05 M, elle est de 4,3 s pour le monomère, en parfait accord avec celle donnée dans (2), et dans le même tampon additionné extemporanément de CAF



à la concentration de  $330 \mu\text{g/ml}$  (soit  $10^{-3}$  at-g de fer par litre), elle est de  $8,6 \text{ s}$  pour le polymère (*fig. 1 d*). Les premiers résultats de la mesure de la constante de diffusion du polymère utilisés dans la formule de Svedberg montrent qu'il s'agit vraisemblablement d'un tétramère.

Les figures 1 *b*, 1 *c* et 1 *d* montrent la variation du rapport des quantités de monomère et de polymère en présence de différentes doses de CAF ajoutées extemporainement. Cela montre que la polymérisation est rapide, que le polymère est stable pendant le temps de centrifugation et qu'il n'existe pas de polymères stables de degré intermédiaires en quantité appréciable.

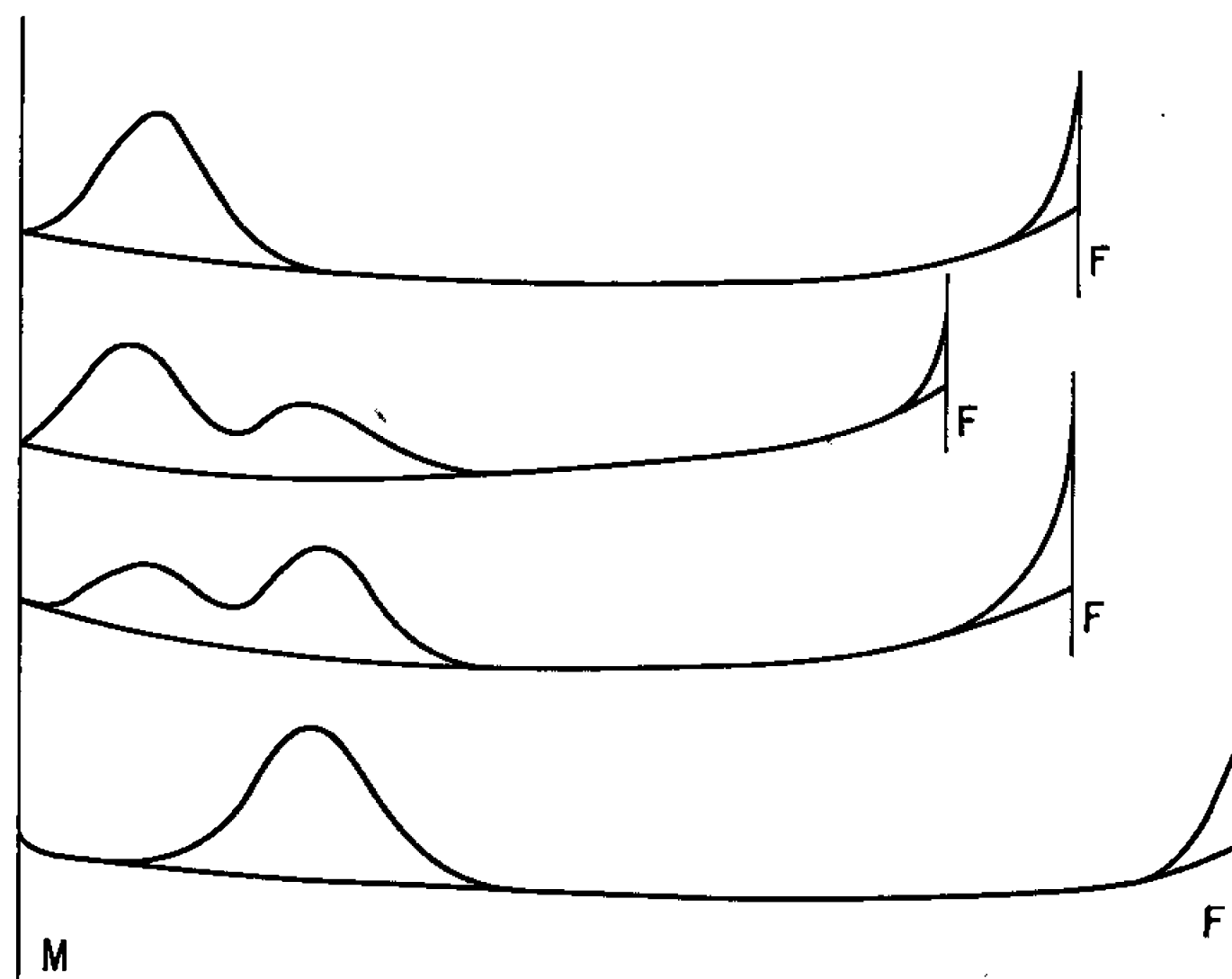


Fig. 1. — Dessins d'après des photographies Schlieren de la sédimentation de la lévane-sucrase en présence des différentes concentrations de citrate ammoniaco-ferrique.  
De haut en bas : a, sans CAF;

b, CAF :  $33 \mu\text{g/ml}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  at-g de fer par litre);

c, CAF :  $66 \text{ »}$  ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ » » »}$ );

d, CAF :  $132 \text{ »}$  ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ » » »}$ ).

Concentration en protéine :  $4 \text{ mg/ml}$ . Tampon phosphate pH 6,  $0,05 \text{ M}$ . Température :  $20^\circ$ .

Vitesse :  $59\,780 \text{ r. p. m.}$  Photos prises après  $12 \text{ mn}$  de centrifugation à pleine vitesse.

M, ménisque dans la cellule de centrifugation; F, fond de la cellule.

Nous avons cherché à déterminer le poids moléculaire de l'enzyme avant le dernier stade de purification qui consiste en une chromatographie sur gel d'hydroxylapatite. La chromatographie sur colonne de Sephadex G-200 saturé à  $0^\circ$  par du tampon phosphate pH 6,  $0,05 \text{ M}$  de la préparation enzymatique obtenue à la fin du stade de purification par le sulfate d'ammonium [thermostable <sup>(1)</sup>] a montré que l'activité enzymatique était entièrement exclue du gel ainsi d'ailleurs que les autres protéines de cette fraction. Pour que l'enzyme soit retenue il faut opérer avec des colonnes de Sephadex G-200 saturé à  $0^\circ$  de tampon phosphate pH 6,  $1 \text{ M}$ . On obtient alors un pic homogène d'activité spécifique  $2\,400$  mais l'enzyme est thermolabile et sa constante de sédimentation est identique à celle



de l'enzyme purifiée sur hydroxylapatite. Les cations métalliques sont donc responsables non seulement de la polymérisation de l'enzyme mais de son association avec d'autres protéines, ce qui ne permet pas de connaître à ce stade le poids moléculaire de l'enzyme.

Nous nous trouvons donc en présence d'une protéine douée d'activité enzymatique aussi bien à l'état de monomère qu'à l'état polymérisé. Nous avons constaté <sup>(1)</sup> que le  $V_m$  et le  $K_m$  de la réaction mesurée par la libération de glucose :



était le même pour LS (O) et LS (CAF). L'abaissement de la masse moléculaire des lévanes synthétisés ne se produit qu'en présence d'un excès de CAF <sup>(1)</sup>; aux concentrations par milligramme de protéine employées

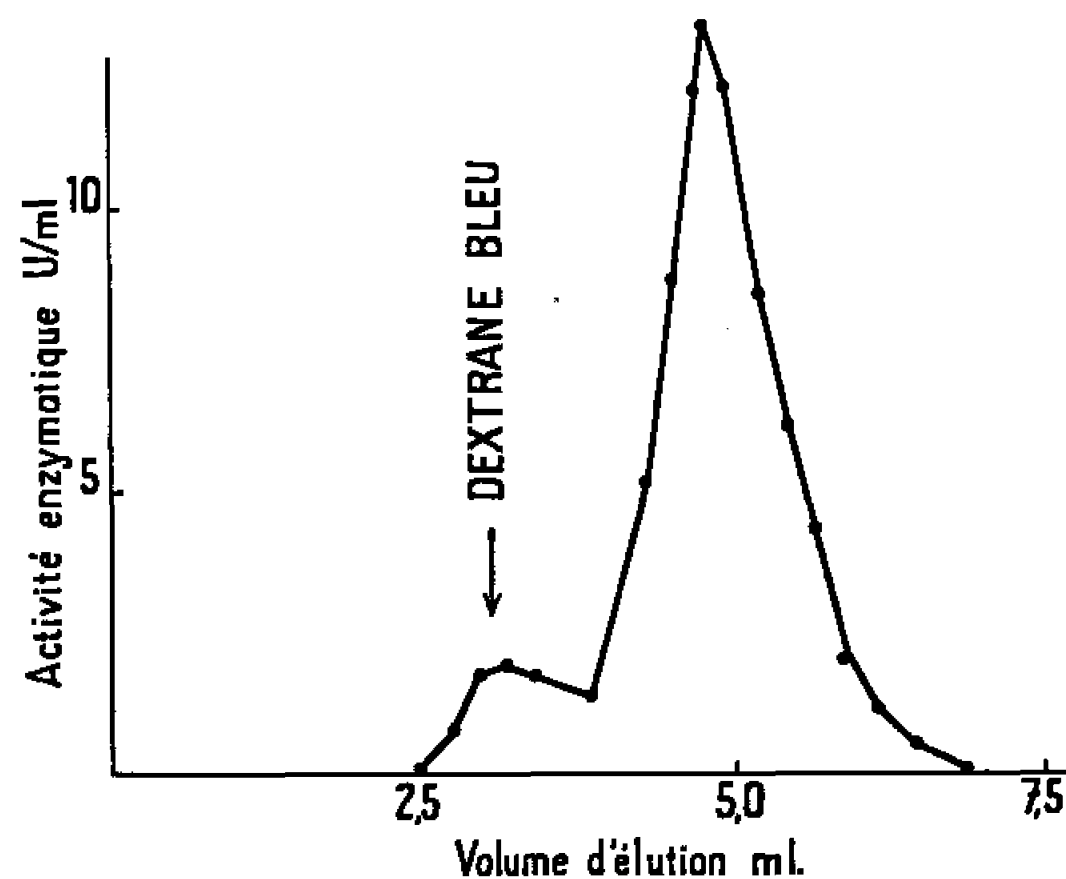


Fig. 2. — Diagramme d'élution d'une colonne de Sephadex G-100 (diamètre : 4 mm; hauteur : 400 mm), saturé à 23° de tampon phosphate pH 6, 0,05 M additionné de CAF à la concentration de 33  $\mu\text{g/ml}$  ( $1 \cdot 10^{-5}$  at-g de fer par litre).

Quantité de protéine chromatographiée : 175  $\gamma$ .

Rendement de la colonne 80 %.

Étant donné que la concentration en CAF est limitante, le pic de polymère est élargi et rejoint le pic de monomère.

Le pic de « dextrane bleu » définit le volume d'exclusion.

ici pour mettre en évidence la polymérisation nous n'avons constaté aucun abaissement de la masse moléculaire des lévanes <sup>(1)</sup>, ce qui semble indiquer que tous les sites enzymatiques du polymère fonctionnent sans entraves. Il est intéressant de savoir si la polymérisation s'accompagne d'effets coopératifs entre sites comme ceux postulés dans le cas des protéines allostériques et de l'hémoglobine <sup>(2)</sup>. Nous avons constaté que LS (O) est michaelienne pour la production de glucose mais qu'il existe un effet coopératif en fonction de la concentration en substrat pour la production de lévanes : en employant les coordonnées de Hill (loga-



rithmes de  $(V_m - v)/V_m$  en fonction du logarithme de la concentration en substrat) nous obtenons une droite de pente 1,7.

Les résultats sont exactement les mêmes pour LS (CAF).

Nous avons en outre vérifié que la polymérisation de LS avait bien lieu à la concentration à laquelle se font les essais enzymatiques; en effet de nombreuses polymérisations d'enzymes n'ont lieu qu'à des concentrations de l'ordre de 1 mg/ml et ne jouent en fait aucun rôle dans l'activité enzymatique comme par exemple pour la glucose-6-phosphate déshydrogénase (<sup>1</sup>). Dans notre cas nous avons utilisé des colonnes de Sephadex de 4 mm de diamètre et de 400 mm de hauteur (fig. 2). On peut voir qu'il existe de l'enzyme polymérisée présentant une activité à la concentration de quelques unités par millilitre. Nous pouvons donc conclure que la polymérisation n'introduit aucune modification de la structure de LS sensible au niveau du site enzymatique contrairement à ce qui se passe au cours de la complémentation (<sup>2</sup>) ou dans le cas des enzymes allostériques (<sup>3</sup>).

Les enzymes capables de se polymériser ou constituées de sous-unités identiques sont très nombreuses (<sup>4</sup>). Les sous-unités sont en général inactives (<sup>5</sup>) et dans le cas où une protéine douée d'activité enzymatique est capable de se polymériser les variations de l'activité n'ont pas été étudiées.

Nous pouvons conclure que sous l'action du CAF, LS forme un polymère vraisemblablement de degré 4 dont les sites enzymatiques sont actifs, indépendants et fonctionnent de façon identique au site du monomère. La seule propriété différente est une grande thermostabilité du polymère.

M. C. W. Hahn du Service de Biochimie cellulaire de l'Institut Pasteur a bien voulu effectuer les mesures des coefficients de sédimentation.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) A. DELOBBE et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3124.

(<sup>2</sup>) R. DEDONDER, E. JOZON, G. RAPOPORT, Y. JOYEUX et A. FRITSCH, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 477.

(<sup>3</sup>) M. HEIDELBERGER et F. E. KENDALL, *J. Exp. Med.*, 50, 1929, p. 809.

(<sup>4</sup>) P. ANDREWS, *Biochem. J.*, 91, 1964, p. 222.

(<sup>5</sup>) J. MONOD, J. WYMAN et J. P. CHANGEUX, *J. Mol. Biol.*, 12, 1965, p. 88.

(<sup>6</sup>) F. CRICK, L. LORGEL, *J. Mol. Biol.*, 8, 1964, p. 161.

(<sup>7</sup>) R. COHEN et C. W. HAHN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2077.

(<sup>8</sup>) F. J. REITHEL, *Advances in Protein Chemistry*, 18, 1963, p. 124.

(<sup>9</sup>) D. B. ARNAUD, *Symposium International de Chimie macromoléculaire Prague*, 1965 (sous presse).

(Institut Pasteur, Service des Polyosides,  
25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15<sup>e</sup>.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Un nouveau support pour des séparations électrophorétiques : le gel mixte d'acrylamide-agarose.* Note (\*) de M. **JOSÉ URIEL** et M<sup>lle</sup> **JOSETTE BERGES**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La préparation d'un gel mixte d'acrylamide-agarose est décrite. Le gel présente des avantages mécaniques et physicochimiques sur l'un ou l'autre des gels simples respectifs. La gélification a lieu en présence de l'oxygène atmosphérique, ce qui simplifie le mode de préparation des gels d'acrylamide. Le gel mixte a été appliqué à la séparation électrophorétique de substances biologiques.

Les gels d'acrylamide et d'agarose sont devenus d'un usage courant en tant que supports de migration pour la séparation électrophorétique des substances biologiques [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] ou pour les méthodes d'analyse immunochimique en milieu gélifié [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)]. Chacun de ces gels possède dans ces domaines des avantages bien définis, aucun n'étant exempt de quelques inconvénients. Le choix de l'un ou l'autre est généralement fait en fonction de la nature des substances qui doivent être analysées.

Le principal avantage du gel d'agarose est sa facilité de préparation. Le gel d'acrylamide est, par contre, d'une préparation délicate et sujette à certaines limitations mais ses avantages majeurs sont l'élasticité et un pouvoir de résolution électrophorétique très supérieur à celui de l'agarose. Les deux gels ont en commun leur transparence et leur nature pratiquement inerte.

Il nous a paru intéressant d'essayer la préparation d'un gel mixte d'acrylamide-agarose qui, tout en conservant les avantages inhérents à ces substances gélifiantes, réduirait ses inconvénients en tant que gels simples. Notre choix s'est porté sur l'agarose et l'acrylamide en raison des propriétés mécaniques et physicochimiques complémentaires de ces deux gels.

L'agarose, substance naturelle dérivée de l'agar-agar, gélifie à partir de ses solutions aqueuses par simple abaissement de la température en dessous de 40°C. L'acrylamide forme par photocatalyse ou par catalyse chimique des polymères linéaires reliés par un réseau tridimensionnel de ponts méthyléniques.

Lors des premiers essais il a été observé que la gélification de l'acrylamide n'a pas lieu une fois que le gel d'agarose est formé. C'est donc la voie inverse qui a été suivie pour la préparation du gel mixte : le gel d'acrylamide est obtenu à une température supérieure à celle du point de gélification de l'agarose : en abaissant ensuite la température l'agarose gélifie entre les mailles du gel d'acrylamide.

Nous donnons ci-après le mode de préparation de ce gel mixte sous forme de plaques horizontales de 2 mm ou plus d'épaisseur.

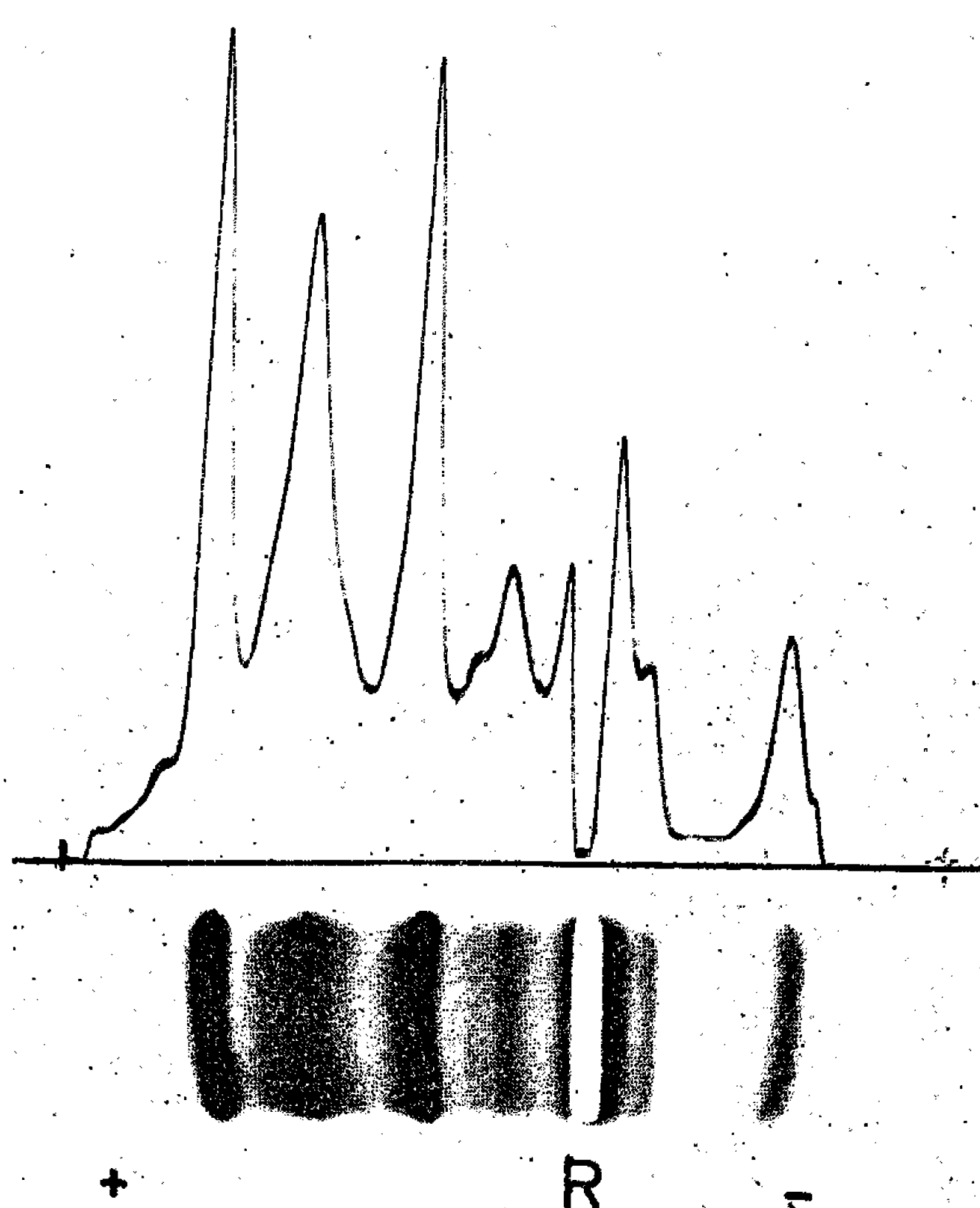


PRÉPARATION D'UN GEL MIXTE D'ACRYLAMIDE-AGAROSE (5 % EN ACRYLAMIDE, 0,7 % EN AGAROSE). — RÉACTIFS :

a. *Solution tampon* (pH 8,2) :

Tri-hydroxyméthyle-aminométhane.....	6 g
Glycine.....	15 g
Acide borique.....	0,36 g
H <sub>2</sub> O.....	800 ml

Ajuster le pH à 8,2 avec ClH 1 N et compléter le volume à 1 l avec de l'eau déminéralisée neutre.



Séparation électrophorétique d'un extrait de pancréas de porc. Gel mixte d'acrylamide-agarose (5 % en acrylamide, 0,7 % en agarose). Dimension : 10 × 4,5 × 0,4 cm. Tampon tris-glycine-borate, pH 8,2; 0,2 M. Électrophorèse d'après le dispositif de Grabar et Williams (<sup>5</sup>). Tampon Tris-glycine-borate, pH 8,7, 0,2 M. Chute de potentiel 8-10 V/cm. Durée : 80 mn. Coloration des protéines avec le noir Amido (une solution 0,2 % de noir Amido dans l'acide acétique à 5 % contenant 1 % de glycérine). Durée de la coloration : 16 h. Lavages des plaques dans l'acide acétique à 5 %, contenant 1 % de glycérine. Séchage à l'étuve à 37°C. Enregistrement de la bande colorée dans l'enregistreur Zeiss. R, réservoir de départ.

b. *Solution d'agarose* (<sup>6</sup>). — Faire fondre dans un bain-marie bouillant 1,4 g d'agarose dans 100 ml de solution tampon (a). Conserver la solution dans un bain-marie à + 55°C.



c. *Solution d'acrylamide* (1) :

Acrylamide (monomère) .....	10 g
N,N'-méthylène-bisacrylamide .....	0,26 g
Solution tampon (a) .....	q.s.p. 100 ml

Garder la solution dans un bain-marie à  $+ 55^{\circ}\text{C}$ .

Les réactifs (b) et (c) sont préparés avant l'emploi et peuvent être utilisés une fois qu'ils ont atteint la température de  $+ 55^{\circ}\text{C}$ .

MODE OPÉRATOIRE. — 1. Avant la préparation des solutions d'acrylamide et d'agarose, placer en position horizontale dans une étuve à  $55\text{-}60^{\circ}\text{C}$  de température une cuvette à fond plat. Déposer dans le fond de la cuvette une plaque de verre photographique destinée à servir de support au gel d'acrylamide-agarose.

2. *Juste avant l'emploi*, dissoudre dans le réactif (b) 160 mg de persulfate d'ammonium et ajouter ensuite 0,12 ml de N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine.

3. Mélanger rapidement les solutions d'acrylamide et d'agarose et *immédiatement après* verser le mélange dans la cuvette placée à l'intérieur de l'étuve. Au bout de 10 à 15 mn le gel d'acrylamide est formé.

4. Retirer la cuvette de l'étuve et laisser l'ensemble se refroidir à la température du laboratoire (pour accélérer le refroidissement on peut placer la cuvette dans un réfrigérateur à  $+ 4^{\circ}\text{C}$ ). L'agarose gélifie alors à l'intérieur des mailles du gel d'acrylamide.

5. Démouler du fond de la cuvette la plaque de verre recouverte de gel. La gélose à une concentration finale de 1 % peut remplacer l'agarose sans aucune autre modification du procédé indiqué ci-dessus.

Si on laisse constante la proportion finale en agarose ou en gélose 0,7 et 1 %, respectivement) et l'on fait varier celle en acrylamide, des gels de différent degré de porosité peuvent être préparés. Ainsi suivant le procédé que nous venons de rapporter, nous avons pu préparer des gels mixtes d'une concentration finale en acrylamide allant de 3 à 5 %. En dessous de 3 % d'acrylamide et dans nos conditions de travail, la polymérisation et par conséquent la gélification de cette substance ne se font plus. Il n'y a pas théoriquement de limite autre que la solubilité du monomère pour la préparation des gels contenant plus de 5 % d'acrylamide.

PROPRIÉTÉS ET AVANTAGES DU GEL MIXTE. — a. *Mécaniques*. — Les gels mixtes d'acrylamide-agarose ou d'acrylamide-gélose sont homogènes, modérément élastiques et très maniables. Ils sont moins rigides que les gels simples de gélose et d'agarose, lesquels, de ce fait, sont facilement cassants. Par contre les gels mixtes sont moins élastiques que ceux d'acrylamide, dont la consistance est molle et même gluante si la concentration en acrylamide est inférieure à 5 %.

b. *Physicochimiques*. — Les gels mixtes peuvent être inhibés par des solutions aqueuses d'une acidité et d'une alcalinité variables entre pH 2



et 10. Leur pouvoir de résolution électrophorétique pour des molécules chargées est analogue à celui des gels d'acrylamide. Il en est de même pour le pouvoir de filtration sélective de substances de poids moléculaire différent. Comme le gel d'acrylamide, les gels mixtes sont chimiquement stables, imputrescibles et d'une conservation indéfinie à froid. L'adjonction dans la solution tampon (a) d'azothydrate de sodium à une concentration finale de  $10^{-2}$  M inhibe la prolifération bactérienne à l'intérieur des gels lorsque ceux-ci sont mis en contact avec des substances biologiques contaminées.

c. *Avantages.* — Les gels mixtes conservent les avantages physico-chimiques des gels d'acrylamide tout en étant beaucoup plus maniables que ces derniers du fait de leur consistance et leur élasticité.

Un des principaux avantages de ces gels mixtes est dans le mode de préparation. En effet, les gels d'acrylamide ne se forment pas en présence de l'oxygène atmosphérique, d'où la nécessité de mouler les gels dans des réservoirs spéciaux ou celle d'utiliser des dispositifs permettant de travailler en atmosphère inerte. Au contraire, en présence de gélose ou d'agarose, l'acrylamide gélifie en atmosphère d'oxygène et de ce fait, le mode de préparation est simplifié et permet, en plus, l'obtention de toutes sortes de gels, sans limitation ni dans leur forme, ni dans leurs dimensions.

APPLICATIONS. — Nous avons appliqué les gels mixtes pour la séparation électrophorétique de substances naturelles. Un exemple est montré dans la figure 1. La séparation d'un extrait de pancréas de porc a été obtenue dans un gel d'acrylamide-agarose préparé d'après les indications données plus haut et en utilisant comme procédé d'électrophorèse celui décrit par Grabar et Williams (<sup>5</sup>).

L'application de ce gel à l'analyse immuno-électrophorétique (<sup>6</sup>) ainsi que l'étude des mobilités électrophorétiques d'une même protéine migrant dans le gel mixte comparativement à celle dans le gel d'agarose sont en cours.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) S. RAYMOND et L. WEINTRAUB, *Science*, 180, 1959, p. 711.

(<sup>2</sup>) J. URIEL, S. AVRAMEAS et P. GRABAR, *Protides of the Biological Fluids*, 11, 1963, p. 355.

(<sup>3</sup>) S. HJERTEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 62, 1962, p. 445.

(<sup>4</sup>) B. ANTOINE, *Rev. Franç. Et. Clin. Biol.*, 7, 1962, p. 612.

(<sup>5</sup>) P. GRABAR et C. WILLIAMS, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.

(<sup>6</sup>) Agarose provenant de l'Industrie biologique française, Gennevilliers (Hauts-de-Seine), France.

(<sup>7</sup>) Acrylamide et bisacrylamide provenant de Mathson Coleman and Bell, Norwood (Cincinnati), Ohio, U. S. A.



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique des systèmes ternaires par voie électrochimique : le mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de sodium.* Note (\*) de M. JACKY GUION, présentée par M. Louis de Broglie.

Des mesures de forces électromotrices sur des cellules de concentration avec transfert, montrent que les solutions nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de sodium, sont régulières. A partir de nos résultats et d'un modèle structural pour le pseudo-réseau liquide, nous pouvons retrouver les chaleurs de mélange des solutions binaires de nitrates alcalins, données expérimentalement par certains auteurs.

Nous avons étudié précédemment (1) les mélanges nitrate d'argent-mélange eutectique de nitrate de lithium-nitrate de sodium,  $X_{Ag^+}$  variant de 0,1 à 0,9.

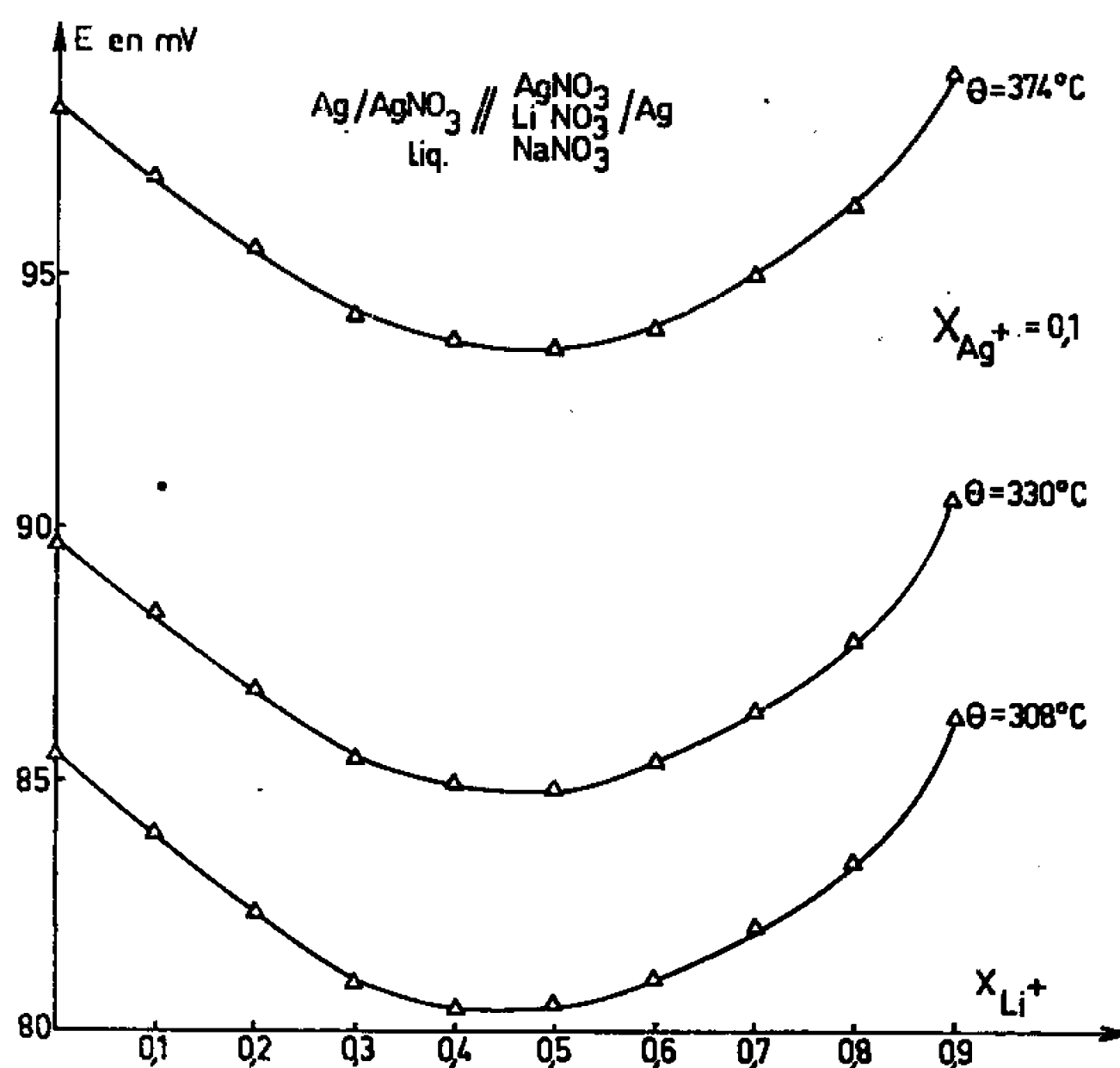
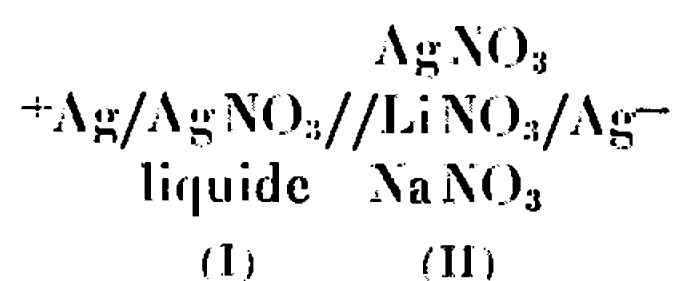


Fig. 1.

Dans cette étude, nous avons fait varier la composition relative du mélange de nitrate alcalin pour deux valeurs de  $X_{Ag^+}$ , 0,1 et 0,2. Nous mesurons la f. é. m. E de la chaîne galvanique





$X_{Ag^+}$ ,  $X_{Li^+}$ ,  $X_{Na^+}$  désignant les fractions ioniques respectives du compartiment (II).

La cellule de mesures, les conditions opératoires, les précautions relatives à la préparation d'un essai ont déjà été décrites (<sup>2</sup>). Nous enregistrons les courbes  $E = f(\theta)$  pour chacune des concentrations. Nous obtenons deux réseaux de droites parallèles, correspondant aux deux valeurs de  $X_{Ag^+}$  choisies.

$$\begin{aligned} X_{Ag^+} = 0,1, \quad \frac{\Delta E}{\Delta \theta} &= 0,200; \\ X_{Ag^+} = 0,2, \quad \frac{\Delta E}{\Delta \theta} &= 0,139. \end{aligned}$$

La pente des droites correspond exactement — à la précision des mesures — aux valeurs qu'on devrait observer si les solutions étaient idéales. Ceci permet de conclure que l'entropie de mélange de ces solutions est idéale

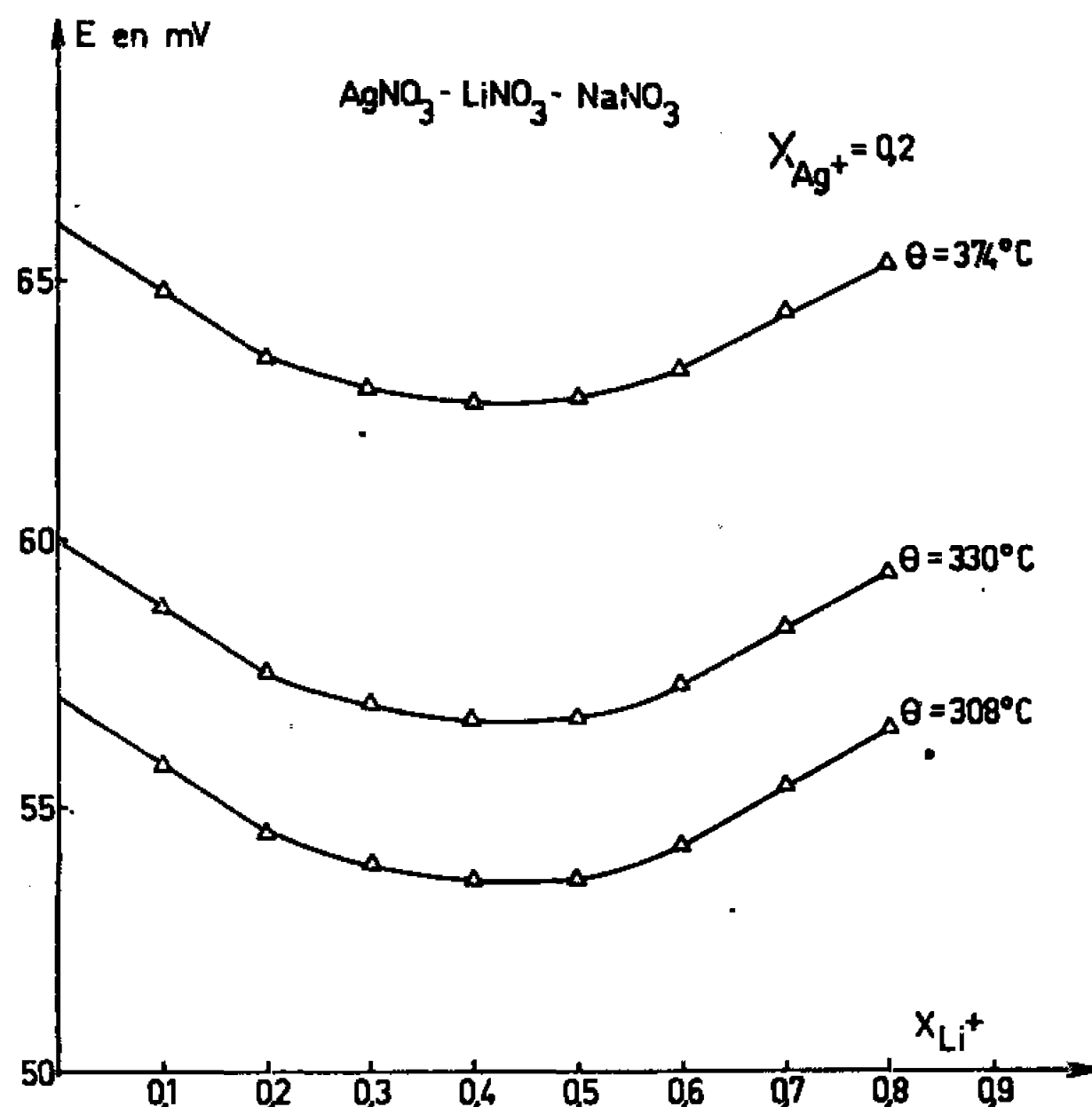


Fig. 2.

et que les valeurs de  $E^E$  correspondantes sont indépendantes de la température. En l'absence de données calorimétriques sur ces mélanges, nous pouvons seulement conclure au caractère régulier de ces solutions, au sens d'Hildebrand (<sup>3</sup>). L'entropie partielle molaire d'excès du nitrate d'argent étant nulle dans ces solutions, on aura

$$E^E.F = h_{AgNO_3}^E.$$

Nos résultats expérimentaux sont présentés sur les figures 1 et 2, pour trois températures seulement, sous la forme  $E = f(X_{Li^+})$ . Ces courbes présentent un minimum, pour une valeur de  $X_{Li^+}/X_{Na^+}$  très voisine de la composition de l'eutectique binaire, ainsi que l'a signalé Bakes (<sup>4</sup>).



A partir d'un modèle structural pour le pseudo-réseau liquide, décrit par Forland (\*) on peut écrire l'enthalpie molaire d'excès de mélange des solutions du type AX-BX-CX

$$\Delta H^E = \frac{1}{n_{A^+} + n_{B^+} + n_{C^+}} (n_{A^+} \cdot n_{B^+} \cdot b'_{A^+-B^+} + n_{A^+} \cdot n_{C^+} \cdot b'_{A^+-C^+} + n_{B^+} \cdot n_{C^+} \cdot b'_{B^+-C^+})$$

Les coefficients  $b'$  sont reliés d'une manière simple aux énergies de répulsion des paires  $A^+-A^+$ ,  $B^+-B^+$ ,  $C^+-C^+$ . En différentiant et en utilisant les fractions ioniques  $X_{A^+}$ ,  $X_{B^+}$ ,  $X_{C^+}$  définies précédemment, l'enthalpie partielle molaire d'excès du nitrate d'argent s'écrit

$$h_{AgNO_3}^E = X_{Li^+}^2 \cdot b'_{Li^+-Ag^+} + X_{Na^+}^2 \cdot b'_{Na^+-Ag^+} + X_{Li^+} \cdot X_{Na^+} (b'_{Li^+-Na^+} - b'_{Li^+-Ag^+} + b'_{Na^+-Ag^+}).$$

Nous devons remarquer que si l'on a  $X_{Li^+} = 0$ ,  $X_{Na^+} = 0$ , on doit retrouver les expressions établies pour les systèmes  $AgNO_3$ - $LiNO_3$  et  $AgNO_3$ - $NaNO_3$  (1). On trouvait

$$b'_{Li^+-Ag^+} = 850 \text{ cal/mole} \quad \text{et} \quad b_{Ag^+-Na^+} = 840 \text{ cal/mole}$$

respectivement. Nous pouvons alors utiliser les résultats expérimentaux pour calculer la valeur de  $b'_{Li^+-Na^+}$ . Les résultats des calculs conduisent à adopter  $-510$  cal/mole comme valeur moyenne. A la précision des mesures et en négligeant les phénomènes de diffusion, cette valeur est considérée comme constante à 10 % près. On peut alors rapprocher notre valeur de celles déterminées par Kleppa (6) par voie calorimétrique. Ce dernier trouve une valeur variable avec la concentration relative des deux sels :

$$-475 \text{ cal/mole} < \frac{\Delta H_M}{X(1-X)} \simeq b'_{Li^+-Na^+} < -460 \text{ cal/mole}.$$

(On doit remarquer que la solution  $LiNO_3$ - $NaNO_3$  est alors considérée comme régulière.)

Compte tenu de la simplicité du modèle théorique utilisé, et de l'incertitude relative avec laquelle les coefficients  $b'$  sont déterminés, l'accord entre les deux résultats est très satisfaisant. Nous pensons utiliser la méthode dans l'étude systématique des mélanges  $AgNO_3$ - $MNO_3$ - $M'NO_3$ .

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) M. BAKES, J. GUION et J. BRENET, *Electroch. Acta*, 10, 1965, p. 1001.

(2) J. GUION, *Thèse de Doctoral*, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1964.

(3) J. HILDEBRANDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 66.

(4) M. BAKES, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1965.

(5) T. FORLAND, *Fused Salts*, B. R. Sundheim, New York, 1964.

(6) O. J. KLEPPA et L. S. HERSH, *Disc. Far. Soc.*, 1961; The structure and properties of ionic Melts.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dismutation de sous-oxydes de manganèse en bioxyde*. Note (\*) de MM. LUCJAN BALEWSKI, JEAN BRENET et GÉRARD COEFFIER, présentée par M. Louis de Broglie.

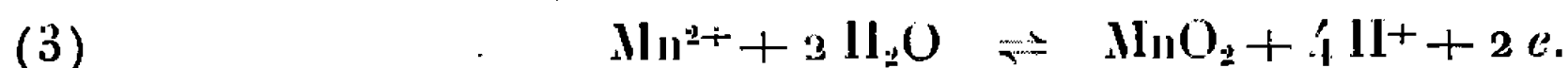
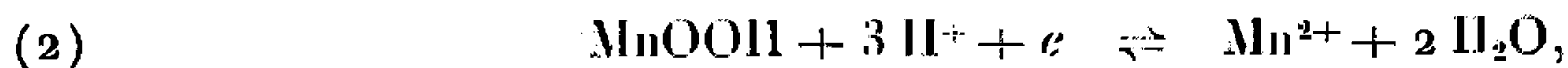
On précise pour la première fois les conditions thermodynamiques à réaliser pour obtenir un bioxyde par dismutation acide d'un sous-oxyde. On montre que ces conditions justifient celles déterminées jusqu'ici par voie expérimentale.

A plusieurs reprises [(<sup>1</sup>) à (<sup>5</sup>)] il a été envisagé le problème de l'obtention de « bioxydes » de manganèse électrochimiquement et catalytiquement actifs. Les mécanismes des réactions restent encore assez mal connus et délicats à mettre en évidence. Nous essayons ici de rendre compte des résultats expérimentaux en cherchant à établir *a priori* les conditions thermodynamiques nécessaires à un processus de dismutation de sous-oxyde en bioxyde. Pour simplifier nous adoptons la formule  $\text{MnO}_2$  alors que les bioxydes obtenus peuvent appartenir aux variétés  $\gamma$  ou  $\alpha$  [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] et répondent en réalité à la formule générale que nous avons proposée (<sup>6</sup>) :  $\text{MnO}_{n-2}(\text{OH})_{2n}, m\text{H}_2\text{O}$ .

La dismutation peut être schématisée par la réaction



Toutefois en utilisant une solution acide contenant exactement la quantité d'acide correspondant à (1), l'expérience montre (<sup>7</sup>) qu'on obtient un mélange de bioxyde et de manganite  $\text{MnOOH}$  où cette dernière prédomine nettement. Ceci nous paraît montrer qu'on passe par une phase d'hydratation de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  avant dismutation. Cette dernière peut alors être considérée comme résultant de deux réactions électrochimiques de principe



Ces réactions concrétisent la réaction de Vetter et Manecke (<sup>8</sup>) :



Les réactions (2) et (3) sont caractérisées par les tensions d'oxydo-réduction  $U_2$  et  $U_3$  :

$$(5) \quad U_2^0 = 1,352 - 0,1773 p_{\text{H}} - 0,0591 \log (\text{Mn}^{2+}),$$

$$(6) \quad U_3^0 = 1,228 - 0,1182 p_{\text{H}} - 0,0295 \log (\text{Mn}^{2+}).$$

Les réactions (2) et (3) pourraient être envisagées dans une cellule galvanique où  $\text{MnOOH}$  se réduirait et les ions  $\text{Mn}^{2+}$  s'oxyderaient. Dès lors la condition thermodynamique nécessaire à la dismutation est

$$(7) \quad U_2 - U_3 \geq 0.$$

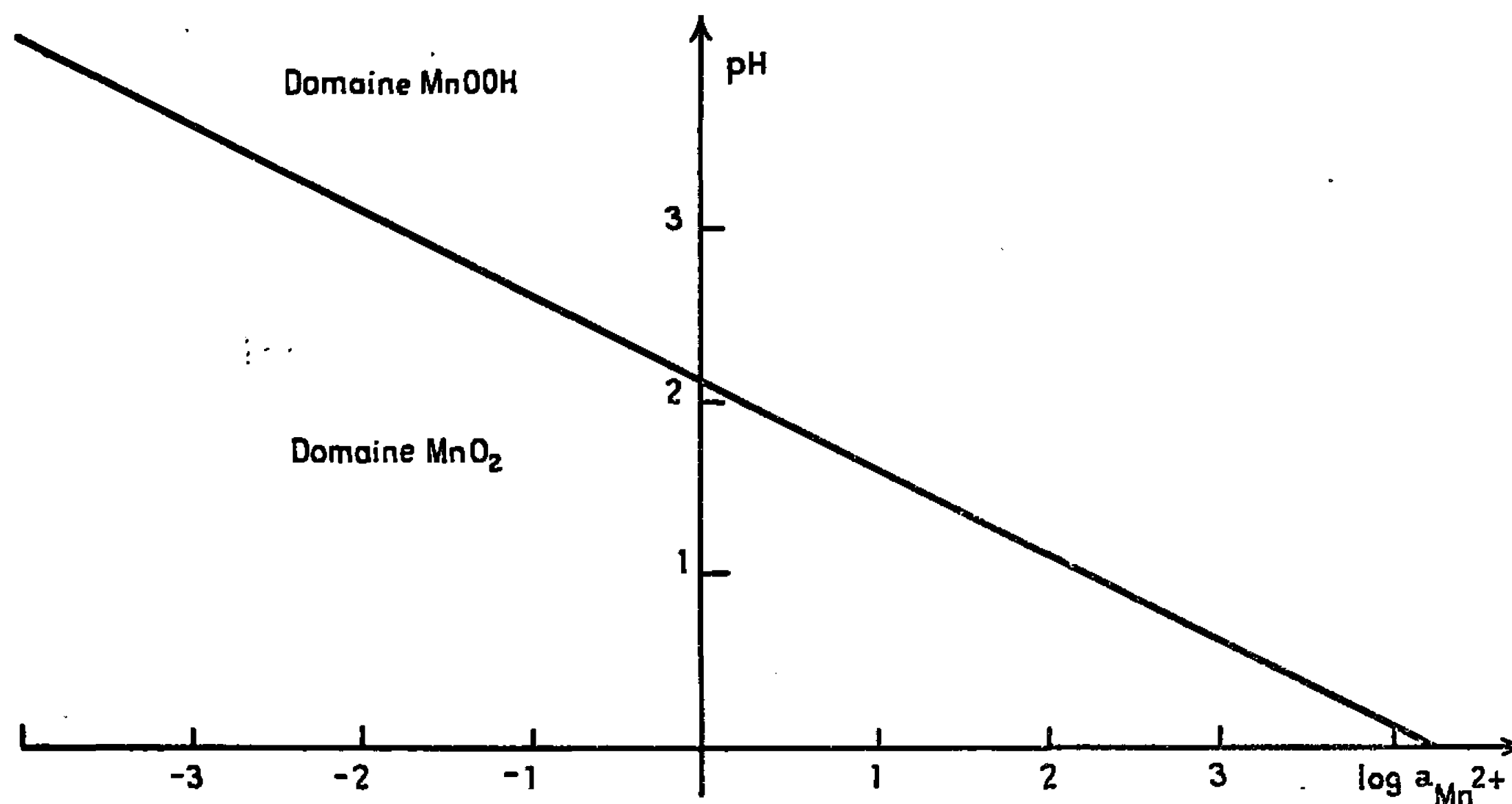


D'après (5), (6) et (7) la condition thermodynamique d'acidité pour chaque valeur d'activité ( $\text{Mn}^{2+}$ ) est

$$(8) \quad p_{\text{H}} \leq 2,09 - 0,5 \log (\text{Mn}^{2+}).$$

Il en résulte (fig. 1) une représentation des domaines de stabilité thermodynamique de  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnOOH}$ . La droite correspond à la condition d'égalité dans la relation (7). L'expérience montre que pour réaliser une dismutation totale, un excès d'acide est nécessaire par rapport à la quantité prévue par (1), ceci s'explique par la condition (8).

Partons de  $M$  moles en  $\text{MnOOH}$  et d'un volume  $\nu$  de solution acide pour laquelle nous supposons le facteur d'activité égal à 1. Nous pouvons considérer une concentration de principe initiale  $C_{\text{H}^+}^0$  en protons. D'après (2) et (3), après un temps  $t$ , nous avons  $M/2$  moles  $\text{MnO}_2$ ,  $M/2$  ions  $\text{Mn}^{2+}$  et il a été consommé  $M$  ions  $\text{H}^+$ .



La concentration devient  $(C_{\text{H}^+}^0 - M/\nu)$  en ions  $\text{H}^+$  et  $M/2\nu$  en ions  $\text{Mn}^{2+}$ . D'après (8) la condition pour que la dismutation se poursuive est

$$(9) \quad C_{\text{H}^+}^0 \geq \frac{M}{\nu} \left( \frac{2\nu}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-2,09}.$$

Selon (1) il faut 0,5 mole en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour une mole  $\text{MnOOH}$ . Or l'expérience montre par exemple qu'il en faut 0,580 au moins pour avoir une dismutation totale, avec une solution 4,152 N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Il est évident que les conditions thermodynamiques ne sont alors qu'une première approximation, mais nous devons noter une concordance très satisfaisante entre les prévisions théoriques et l'expérience. Après dismutation il reste 0,080 mole d'acide et cet excès est nécessaire pour que la cinétique des réactions soit acceptable. Cette cinétique peut être suivie par des courbes tension-temps analogues à celles utilisées <sup>(11)</sup> dans



le cas de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Ces conditions nous semblent très importantes également pour comprendre les conditions de formation de telle ou telle variété de bioxyde [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

Naturellement les mécanismes représentés par (2) et (3) ne préjugent en rien des mécanismes profonds mettant en jeu des ions complexes tels que ceux envisagés par Diebler (<sup>9</sup>) ou Reynaud (<sup>10</sup>). Ces études devraient au contraire apporter des éléments complémentaires importants.

Nous pensons avoir justifié théoriquement pour la première fois les conditions connues seulement par l'expérience (<sup>12</sup>). Nous espérons avoir également apporté des précisions qui peuvent être valables dans les diverses méthodes de formation des oxydes qui relèvent en fait toutes de mêmes mécanismes fondamentaux (<sup>3</sup>). Nous pensons aussi pouvoir préjuger des conditions expérimentales à réaliser pour obtenir un bioxyde de type déterminé, car les conditions précédentes peuvent être également développées à partir de la formule (6) générale  $\text{MnO}_{n-2}(\text{OH})_{2z}, m\text{H}_2\text{O}$ . Enfin cette étude apporte une précision supplémentaire au diagramme thermodynamique (<sup>13</sup>).

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. BRENET et A. GRUND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2343.

(<sup>2</sup>) J. BRENET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1310.

(<sup>3</sup>) J. BRENET, G. COEFFIER et J. P. GABANO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2552.

(<sup>4</sup>) G. PERRAULT, J. BRENET et G. COEFFIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1226.

(<sup>5</sup>) J. BRENET, *Proc. 4<sup>e</sup> Intern. Symp. Batteries*, 1964; Pergamon Press, 1965.

(<sup>6</sup>) L. BALEWSKI, J. BRENET, G. COEFFIER et P. LANCON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 106.

(<sup>7</sup>) G. COEFFIER et J. BRENET, *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 1013.

(<sup>8</sup>) K. J. VETTER et G. MANECKE, *Z. Phys. Chem.*, 195, 1950, p. 337.

(<sup>9</sup>) H. DIEBLER et N. SUTIN, *Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 174.

(<sup>10</sup>) J. REYNAUD, Études en cours au laboratoire.

(<sup>11</sup>) G. PERRAULT et J. BRENET, *Electrochim. Acta*, 5, 1961, p. 1327.

(<sup>12</sup>) Brevet Français n° 1.306.706, 1962, Société Les Piles Wonder (Invention J. BRENET)

(<sup>13</sup>) M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963 (p. 286 : A. MOUSSARD, J. BRENET, F. JOLAS, M. POURBAIX et J. VAN MUYLDER, *Diagramme de Mn*).

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide,  
Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de l'échange ionique sur un échangeur d'ions minéral, le phosphate de zirconium*. Note (\*) de MM. JEAN-YVES OLLIVIER et TIVADAR KIKINDI, transmise par M. Paul Pascal.

Le rôle prépondérant de la diffusion des ions dans les grains de phosphate de zirconium sur la cinétique de l'échange ionique a été mis en évidence et le coefficient de diffusion a ainsi pu être calculé en appliquant la théorie de Patterson.

Nous avons déterminé la fixation du  $^{137}\text{Cs}$  sur le phosphate de zirconium en fonction du temps (fig. 1). Après une fixation rapide de départ due aux groupes d'échange superficiels succédait une fixation plus lente dont la vitesse était présumée liée à la diffusion des ions dans les grains.

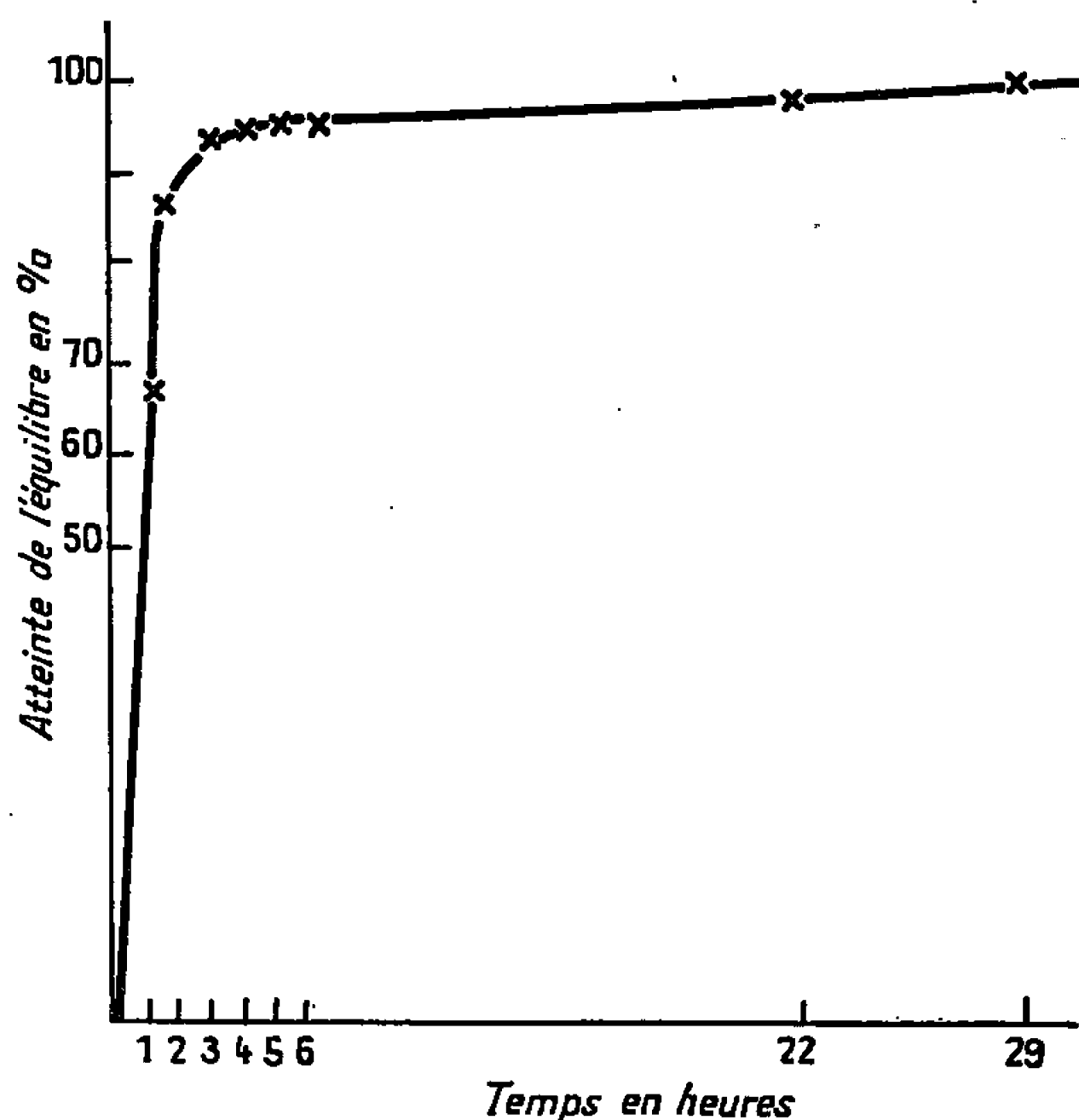


Fig. 1.

Les différents facteurs pouvant intervenir sur la vitesse des échanges ioniques sont : la nature de la réaction chimique et la diffusion des ions, dans les grains d'échangeur ou dans le film liquide entourant le grain. Or, à part une exception citée (1) pour des résines à groupements chélatés, il apparaît que la diffusion des ions joue le rôle prépondérant sur la vitesse des échanges [(2), (3), (4)].

Nous avons voulu déterminer la nature de cette diffusion dans le cas du phosphate de zirconium. Nous avons employé la méthode des tests d'interruption de Kressman (5) :

L'échangeur placé dans un « panier » ajouré fixé à une tige d'agitation plonge dans une solution de césium marqué. On trace une courbe semblable à celle de la figure 1, mais en



retirant l'échangeur de la solution pendant un certain temps au cours de l'expérience (*fig. 2*). La granulométrie du phosphate et l'agitation ont été choisies de façon à faciliter l'observation d'une variation de vitesse.

On constate une augmentation de la vitesse de fixation aussitôt après l'interruption, ce qui montre que la diffusion s'est poursuivie dans l'intérieur des grains pendant que ceux-ci étaient séparés de la solution. Dans le cas où la diffusion au travers du film liquide entourant le grain jouerait un rôle prépondérant, il n'y aurait pas de changement de vitesse car celle-ci

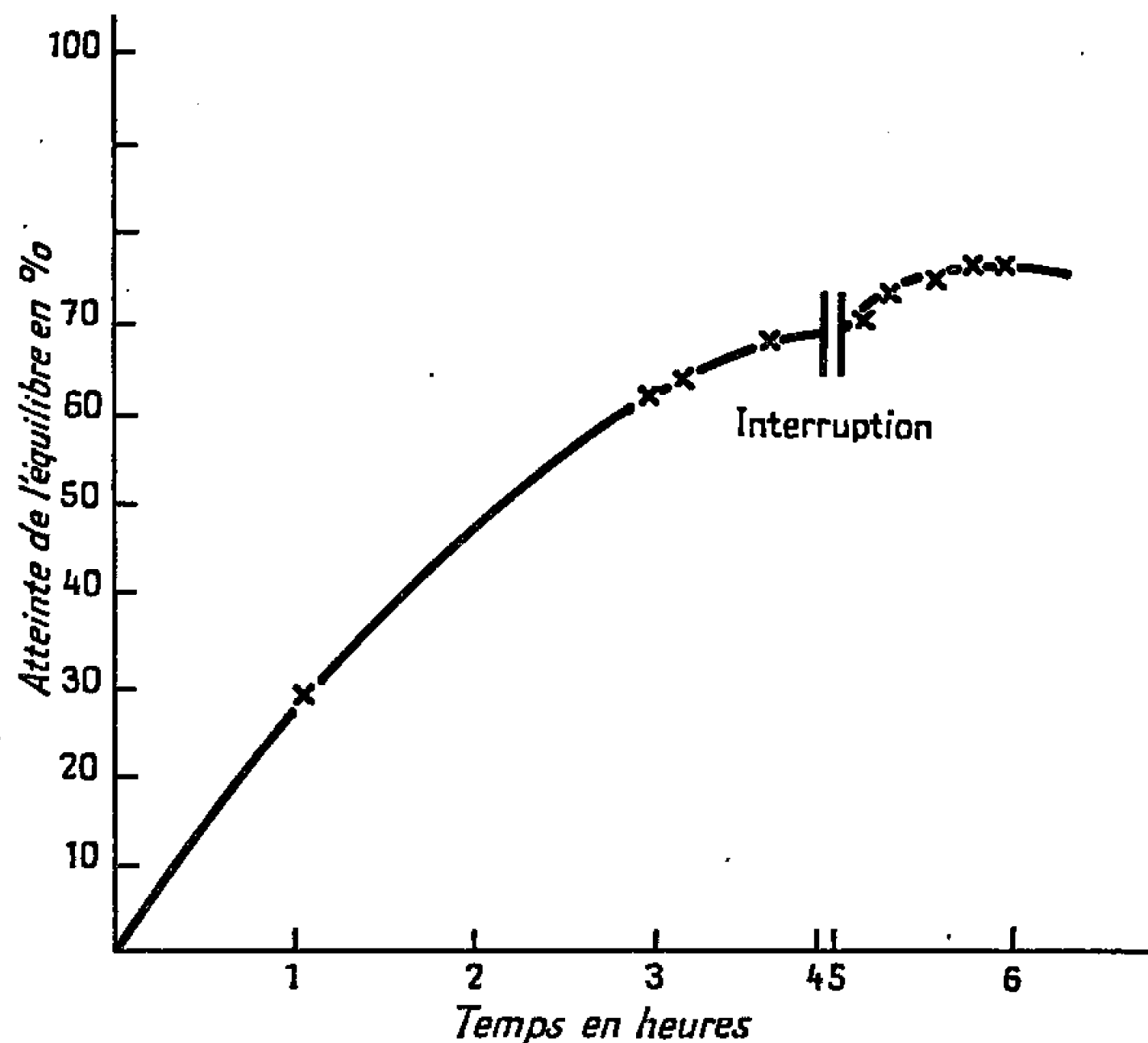


Fig. 2.

ne dépend dans ce cas que des différences de concentrations de chaque côté du film, différences qui resteraient inchangées.

Nous avons déterminé le coefficient de diffusion dans le cas de l'échange isotopique  $\text{Cs-}^{137}\text{Cs}$ .

On procède ainsi :

— Une solution de césium non marqué est mise à l'équilibre avec du phosphate de zirconium. On détermine le rapport

$$w = \frac{\bar{C}\bar{V}}{C V},$$

$\bar{C}$ , concentration du césium non marqué dans la résine (en milliéquivalents);

$\bar{V}$ , volume de résine utilisé (en millilitres);

$C$ , concentration du césium non marqué dans la solution (en milliéquivalents);

$V$ , volume de solution utilisé (en millilitres).



On a  $w = 0,173$  méquiv/0,227 méquiv = 0,762.

— On réalise un nouvel équilibre résine-solution, identique au précédent, puis on injecte du  $^{137}\text{Cs}$  dans la solution. On détermine à l'instant  $t$  la valeur du rapport

$$U(t) = \frac{Q_{\text{Cs}}^0 - Q_{\text{Cs}}(t)}{Q_{\text{Cs}}^0 - Q_{\text{Cs}}(\infty)},$$

dans lequel :

$Q_{\text{Cs}}^0$ , quantité de  $^{137}\text{Cs}$  dans la solution de départ;

$Q_{\text{Cs}}(t)$ , » » » à l'instant  $t$ ;

$Q_{\text{Cs}}(\infty)$ , » » » à l'équilibre.

Patterson (6) a établi que

$$U(t) = \frac{w+1}{w} \left( 1 - \frac{1}{z-\beta} \left[ z \exp(z^2\tau) (1 + \operatorname{erf} z\tau^{\frac{1}{2}}) - \beta \exp(\beta^2\tau) (1 + \operatorname{erf} \beta\tau^{\frac{1}{2}}) \right] \right),$$

où  $z$  et  $\beta$  sont les racines de l'équation

$$x^2 + 3wx + 3w = 0 \quad \text{et} \quad \tau = \frac{Dt}{r_0^2},$$

$D$ , coefficient de diffusion de l'ion  $^{137}\text{Cs}$  dans l'échangeur;

$r_0$ , rayon du grain d'échangeur.

Des tables de  $U(t)$  sont données pour des valeurs de  $w$  et de  $\tau$ .  $U(t)$  et  $w$  ayant été déterminés, la valeur de  $\tau$  est connue. On peut déterminer  $D$  si  $r_0$  est connu.  $r_0$  est le rayon d'un grain d'échangeur supposé sphérique.

Les grains de phosphate de zirconium montrent au microscope une grande variété de formes, mais ils permettent de déterminer statistiquement un rayon moyen de particules. Ce calcul donne un rayon de 0,313  $\mu\text{m}$ .

La valeur moyenne du coefficient de diffusion ainsi déterminée est  $D = 2,46 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  de l'ordre de celle prévue par Amphlett (7) et correspond à ce qu'on peut attendre d'un échangeur minéral polyfonctionnel.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(1) R. TURSE et W. RIEMAN, *J. Phys. Chem.*, 1961, p. 65.

(2) G. E. BOYD J. SCHUBERT et A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2836.

(3) E. P. CHERNEVA V. V. NEKRASOV et N. N. TUNTSKII, *Z. Fiz. Khim.*, 30, 1956, p. 2185.

(4) F. HELFFERICH et M. S. PLEUSSET, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 418.

(5) T. R. E. KRESSMAN et J. A. KITCHENER, *Disc. Faraday Soc.*, 7, 1949, p. 90.

(6) S. PATERSON, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 59, 1947, p. 50.

(7) C. B. AMPHLETT, *Inorganic Ion Exchangers*, 1964.

(Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,  
École Centrale des Arts et Manufactures,  
1, rue Mongolfier, Paris, 3<sup>e</sup>,  
et Département des Radioéléments, C. E. N., Saclay, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des sites actifs du noir de carbone par réaction avec les radicaux isobutyronitriles marqués au carbone 14*. Note (\*) de M. JEAN-BAPTISTE DONNET, M<sup>lle</sup> LOUISE-ANNE LIBIS, MM. ROLAND FURSTENBERGER et GÉRARD RIESS, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les écarts qu'on observe entre la quantité de radicaux isobutyronitriles qui sont fixés sur un noir de carbone au cours du traitement par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ordinaire et le AIBN marqué au carbone 14 sont dus à une réaction secondaire de l'isobutyronitrile marqué au carbone 14 qu'on rencontre dans le AIBN marqué, préparé sans précautions particulières.

Nous avons proposé il y a quelques années <sup>(1)</sup> une méthode originale permettant le dosage des sites superficiels du carbone susceptibles de se combiner aux radicaux libres. Nous avons utilisé entre autres des radicaux isobutyronitriles (IBN), obtenus par décomposition thermique de l'azobisisobutyronitrile. Récemment, dans le but d'améliorer la sensibilité de la méthode, nous avons proposé l'utilisation du 2.2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) marqué au <sup>14</sup>C <sup>(2)</sup>.

La comparaison des résultats obtenus par la méthode chimique et par la méthode radiochimique nous avait montré que l'azobisisobutyronitrile marqué au carbone 14 (AIBN\*)-cyano-<sup>14</sup>C <sup>(7)</sup> réagissait plus vite que AIBN inactif <sup>(8)</sup> engagé comme diluant du réactif marqué <sup>(3)</sup>.

En nous basant sur des mesures de la constante de vitesse de décomposition ( $k_d$ ) par la méthode au DPPH <sup>(4)</sup>, nous avons attribué ce phénomène à une constante de vitesse de décomposition  $k_d$  plus grande pour AIBN\* que pour AIBN ordinaire. Néanmoins, en étudiant par cette même méthode au DPPH un réactif marqué d'une autre provenance AIBN\*-cyano-<sup>14</sup>C <sup>(9)</sup>, qui se comporte par ailleurs de la même manière que AIBN\*-cyano-<sup>14</sup>C <sup>(7)</sup>, nous n'avons pu confirmer cet écart entre les vitesses de décomposition. Cet écart n'a pas davantage été confirmé pour AIBN\*-méthyle-<sup>14</sup>C <sup>(9)</sup>, qui cependant fixe des quantités de radicaux marqués quatre fois plus grandes sur le noir de carbone que AIBN-cyano-<sup>14</sup>C.

Ayant observé que la réaction de décomposition du AIBN est pratiquement négligeable à 23°C, nous avons traité le noir de carbone par une solution de AIBN dans le toluène à 23°C. Dans ces conditions la concentration en radicaux IBN étant nulle, on ne devait observer aucune fixation sur le noir de carbone.

L'expérience montre cependant une fixation importante de produit marqué prouvant ainsi qu'à côté de AIBN\* existe un autre composé marqué très réactif, se fixant sur le noir de carbone même à température ordinaire.

Nous avons tout d'abord essayé de caractériser ce composé marqué par voie indirecte.



Il est ainsi apparu, en utilisant AIBN\* préalablement purifié par réaction à froid avec du noir de carbone, que l'impureté cherchée est une substance volatile, réagissant avec le noir de la même manière que les produits de décomposition thermique du AIBN.

Comme parmi les produits de décomposition, seul l'isobutyronitrile (IBN) se fixe sur le noir à froid, on peut admettre que l'impureté est probablement de l'isobutyronitrile marqué. Ceci est également confirmé par le fait qu'un noir préalablement traité par IBN ne fixe pratiquement plus de composé marqué par traitement ultérieur à AIBN\*.

Par ailleurs, en utilisant la méthode de dilution isotopique (<sup>3</sup>), nous avons pu mettre en évidence une quantité quatre fois plus importante de tétraméthylesuccinodinitrile marqué (TMSDN\*) dans AIBN\*-méthyle-<sup>14</sup>C que dans AIBN\*-cyano-<sup>14</sup>C.

Comme le TMSDN se forme parallèlement à IBN par décomposition thermique de AIBN, il devient ainsi possible d'expliquer que le taux d'impureté fixée avec AIBN\*-méthyle-<sup>14</sup>C soit quatre fois plus important qu'avec AIBN\*-cyano-<sup>14</sup>C.

En nous basant sur ces faits expérimentaux, il semble donc qu'on puisse attribuer les écarts observés entre la méthode chimique et la méthode radiochimique (<sup>2</sup>) à la présence du IBN\* marqué dans le réactif de départ. En effet, d'une part IBN réagit presque instantanément sur le noir de carbone et d'autre part pour comparer les résultats par voie radiochimique et chimique, il faut tenir compte du rapport de dilution des réactifs marqué et inactif, qui est de l'ordre de 1000-2 000.

En conséquence, nous avons été amenés à préparer AIBN\* d'après la méthode de Thiele et Heuser (<sup>4</sup>), en ajustant l'activité avec les produits de départ, afin d'éviter une dilution ultérieure avec un réactif d'origine différente.

*Résultats numériques.* — Avec AIBN\* ainsi préparé, nous avons pu obtenir une assez bonne concordance entre les méthodes chimique et radiochimique de détermination des groupements isobutyronitriles fixés sur le noir de carbone.

Noir de carbone engagé.	Quantité AIBN* (g).	Conditions.	Nombre de radicaux fixés/g de noir. 10 <sup>-20</sup>		Rapport $\frac{x}{\bar{y}}$
			déterminé par ( $\bar{y}$ ), méthode Kjeldahl.	déterminé par ( $x$ ), radio chimie.	
Vulcan 3.....	0,6	En présence d'oxygène	0,88	0,59	0,67
Philblack 0.....	0,1	Id.	0,63	0,430	0,68
	0,45	"	1,25	0,87	0,70
	0,6	"	1,135	0,97	0,72
	0,6	"	1,136	0,98	0,72
	0,6	En absence d'oxygène	0,36	0,31	0,86



Chaque échantillon est préparé à partir de 0,5 g de noir de carbone traité par AIBN\* dans 15 ml de benzène à 52° 3 jusqu'à complète décomposition de AIBN\*.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) J. B. DONNET et G. HENRICH, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3230. J. B. DONNET et G. HENRICH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1609. G. HENRICH, *Thèse Docteur-Ingénieur* soutenue le 17 janvier 1962 (Strasbourg).

(<sup>2</sup>) J. METZGER, *Thèse Docteur-Ingénieur* soutenue le 12 septembre 1965 (Strasbourg).

(<sup>3</sup>) J. B. DONNET et L. A. LIBIS, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1477.

(<sup>4</sup>) C. E. H. BAWN et S. F. MELLISH, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 12-16.

(<sup>5</sup>) J. C. BEVINGTON, *J. Chem. Soc.*, 4, 1954, p. 3707 et 10, 1954, p. 3712.

(<sup>6</sup>) J. THIELE et K. HEUSER, *Ann.* 290 1896, p. 1.

(<sup>7</sup>) AIBN\* préparé par le C.E.A. (activité spécifique : 1 mC/m.mole).

(<sup>8</sup>) AIBN préparé par les Établissements Organosynthèse.

(<sup>9</sup>) AIBN\* préparé par N. V. Philips Duphar Amsterdam (activité spécifique : 1 mC/m.mole).

(Laboratoire de Chimie physique,  
École Supérieure de Chimie,  
24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.)



**ÉLECTROCHIMIE. — Étude voltammétrique de l'hexamétopol (HMPT). Choix d'électrodes de référence et détermination du domaine d'électroactivité dans le cas d'une électrode de platine tournante.** Note (\*) de MM. **JACQUES-ÉMILE DUHOIS, PIERRE-CAMILLE LACAZE** et **ALBERT MARIE DE FICQUELMONT**, présentée par M. Henri Moureu.

Le fonctionnement d'électrodes de référence du type  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  est étudié dans le solvant HMPT <sup>(1)</sup> (hexaméthylphosphotriamide).

Le domaine d'électroactivité  $\mathcal{D}_{\text{Pt}}^{\text{HMPT}}$ , auquel on associe la valeur  $D_{\text{Pt}}^{\text{HMPT}}$  est limité en oxydation par la courbe  $\mathcal{E}_{\text{A,Pt}}^{\text{S}}$  du solvant, telle que  $(E_{\text{A,Pt}}^{\text{S}})_{i=0}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = + 0,75 \text{ V}$  et en réduction par la courbe  $\mathcal{E}_{\text{C,Pt}}^{\text{M}}$  pour laquelle  $(E_{\text{C,Pt}}^{\text{M}})_{i=0}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  est fonction de la nature et de la concentration du cation, ainsi que de la teneur en eau du solvant.

Avec  $\text{LiClO}_4$  0,1 N et pour  $\text{H}_2\text{O}$  0,3 N, on a  $(E_{\text{C,Pt}}^{\text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=0}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = - 3,8 \text{ V}$ , et un domaine maximal d'électroactivité du solvant  $(\mathcal{D}_{\text{Pt}}^{\text{HMPT}})_{\text{max}}$ , tel que  $(D_{\text{Pt}}^{\text{HMPT}})_{\text{max}} = 4,55 \text{ V}$ .

Dans cette Note, les résultats ont été obtenus avec un solvant contenant — sauf indication contraire — de l'ordre de 300 mg d'eau par kg, les sels étant dissous à la concentration 0,1 N. Les conditions expérimentales seront décrites dans la Note suivante.

Nous définirons brièvement les bases d'une terminologie nouvelle (qui sera reprise par ailleurs plus en détail), et dont le but est de faciliter, d'une part la description du domaine d'électroactivité du solvant, et d'autre part, l'interprétation des courbes de dosages susceptibles d'être réalisées dans ce solvant par des méthodes électrochimiques [polarographie <sup>(2)</sup>, potentiométrie à intensité constante ou nulle, ampérométrie, etc.].

**1. DESCRIPTION DU DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ DU MILIEU HMPT EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTS SELS.** — Le tracé des courbes courant-potentiel, obtenues à l'aide d'un montage classique à trois électrodes, dans un milieu chimique M, et pour une électrode  $e$ , fait apparaître en oxydation une courbe limite,  $\mathcal{E}_{\text{A},e}^{\text{M}}$ , et une courbe cathodique  $\mathcal{E}_{\text{C},e}^{\text{M}}$  qui limite de la même façon le domaine de réduction.

L'ensemble des valeurs de potentiel délimitées par ces deux courbes  $\mathcal{E}_{\text{A},e}^{\text{M}}$  et  $\mathcal{E}_{\text{C},e}^{\text{M}}$  définit le domaine d'électroactivité du solvant  $\mathcal{D}_e^{\text{S}}$  pour une électrode déterminée.

Ces deux courbes limites dépendent, d'une part de l'électrode indicatrice choisie, et d'autre part, de la composition du milieu. Celui-ci est



défini par le solvant, le sel, dissous à une concentration déterminée, et par les impuretés résultant de l'imperfection de la purification du solvant.

Suivant les cas, les courbes limites seront donc caractéristiques du sel, du solvant, ou des impuretés, comme nous le verrons par exemple dans le cas de traces d'eau.

D'autre part, afin de caractériser par une grandeur électrique ce domaine d'électroactivité, on fait correspondre aux courbes  $\mathcal{E}_{C,Pt}^M$  et  $\mathcal{E}_{A,Pt}^M$  obtenues à une électrode de platine (Pt), les valeurs de tensions  $(E_{C,Pt}^M)_{i=0}^{A_2/A_3^{2+}}$  et  $(E_{A,Pt}^M)_{i=0}^{A_2/A_3^{2+}}$  mesurées pour une densité de courant déterminée  $i$ , et par

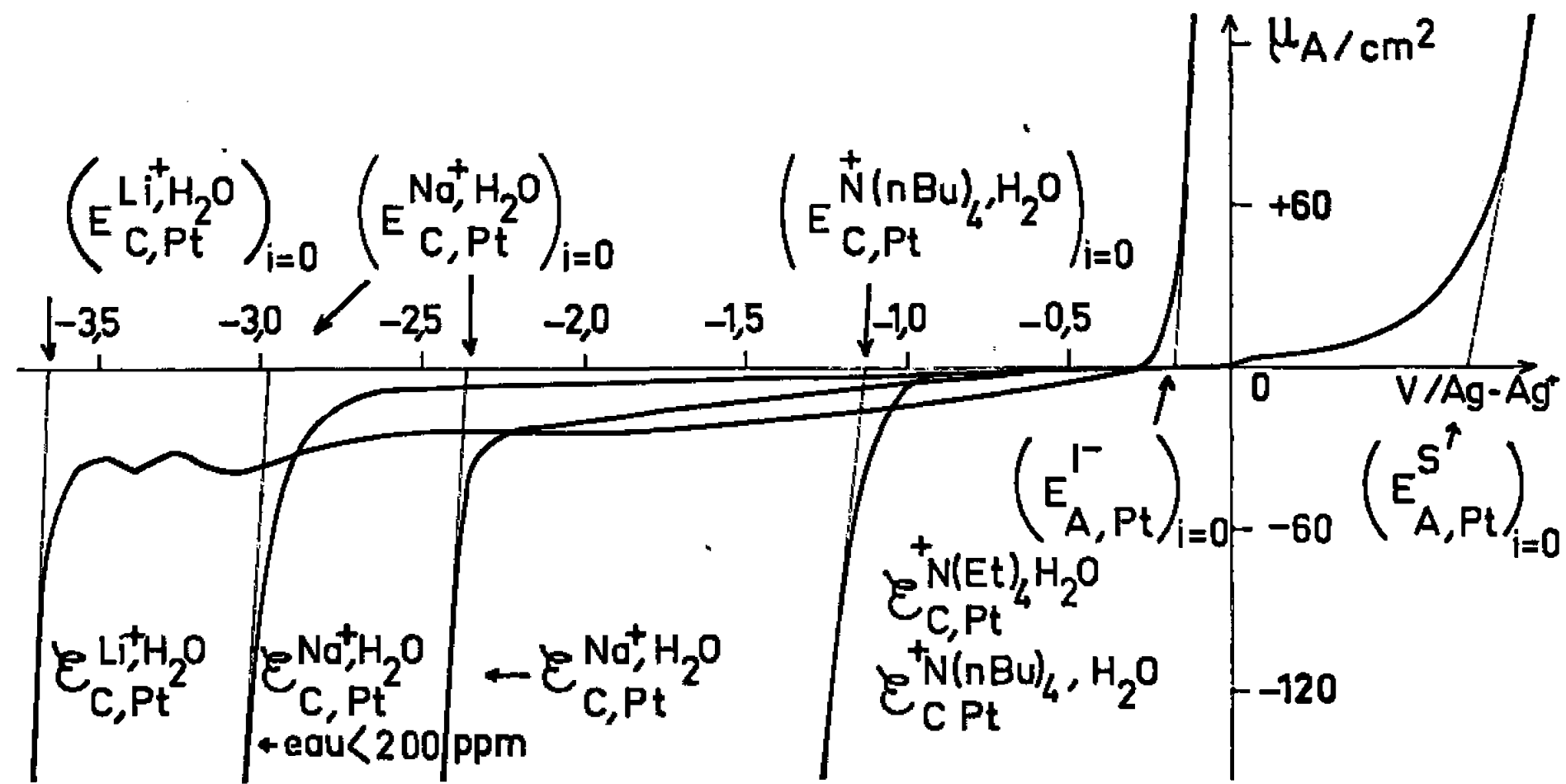


Fig. 1.

rapport à une électrode de référence (électrode Ag/Ag<sup>+</sup>). La valeur à courant nul sera obtenue par extrapolation, comme il est indiqué sur la figure 1. Ainsi, dans le cas de l'hexamétopol et d'une électrode de platine, on représentera  $\mathcal{D}_{Pt}^{HMP}$  par une valeur de potentiel  $D_{Pt}^{HMP}$ , mesurée en volts, et telle que

$$D_{Pt}^{HMP} = (E_{A,Pt}^M)_{i=0}^{A_2/A_3^{2+}} - (E_{C,Pt}^M)_{i=0}^{A_2/A_3^{2+}}.$$

Les courbes d'oxydation  $\mathcal{E}_{A,Pt}^M$  ne sont pas modifiées lorsque le solvant contient des anions difficilement oxydables, tels que  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ , alors que la position des courbes  $\mathcal{E}_{C,Pt}^M$  est fonction de la nature du cation et de la concentration en eau dans le milieu. Ceci semble montrer que la limite anodique est due à l'oxydation même du solvant, alors que la limite en réduction est au contraire due au cation et à l'eau, comme cela a pu être vérifié par des électrolyses à potentiel contrôlé dans le cas de  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{NaClO}_4$ .

Ces derniers renseignements permettent d'identifier le composé qui est à l'origine de la réaction électrochimique pour chacune des courbes  $\mathcal{E}_{A,Pt}^M$  et  $\mathcal{E}_{C,Pt}^M$ . Ainsi en oxydation, c'est le solvant qui limite le domaine par



la courbe  $\mathcal{E}_{\text{A,Pt}}^{\text{S}}$  et  $(E_{\text{A,Pt}}^{\text{S}})_{i=0}^{\text{Ag/Ag}^+} = +0,75 \text{ V}$ . En réduction, l'eau et le cation participent à la réaction électrochimique. Aux courbes  $\mathcal{E}_{\text{C,Pt}}^{\text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}}$ ,  $\mathcal{E}_{\text{C,Pt}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}}$ ,  $\mathcal{E}_{\text{C,Pt}}^{\text{N}^+(\text{Et})_3, \text{H}_2\text{O}}$  et  $\mathcal{E}_{\text{C,Pt}}^{\text{N}^+(\text{n Bu})_4, \text{H}_2\text{O}}$  sont associées les tensions

$$(E_{\text{C,Pt}}^{\text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=0}^{\text{Ag/Ag}^+} = -3,65 \text{ V},$$

$$(E_{\text{C,Pt}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=0}^{\text{Ag/Ag}^+} = -2,4 \text{ V} \quad \text{et} \quad (E_{\text{C,Pt}}^{\text{N}^+(\text{Et})_3, \text{H}_2\text{O}})_{i=0}^{\text{Ag/Ag}^+} = (E_{\text{C,Pt}}^{\text{N}^+(\text{n Bu})_4, \text{H}_2\text{O}})_{i=0}^{\text{Ag/Ag}^+} = -1,13 \text{ V}.$$

En résumé,  $\mathcal{O}_{\text{Pt}}^{\text{HMPT}}$  est le plus grand dans le cas du perchlorate de lithium, pour lequel  $D_{\text{Pt}}^{\text{HMPT, Li}^+}$  est égal à 4,4 V. Un maximum est atteint lorsque le milieu contient une concentration d'eau égale à 0,3 N, pour laquelle  $(D_{\text{Pt}}^{\text{HMPT, Li}^+})_{\text{max}} = 4,55 \text{ V}$ .

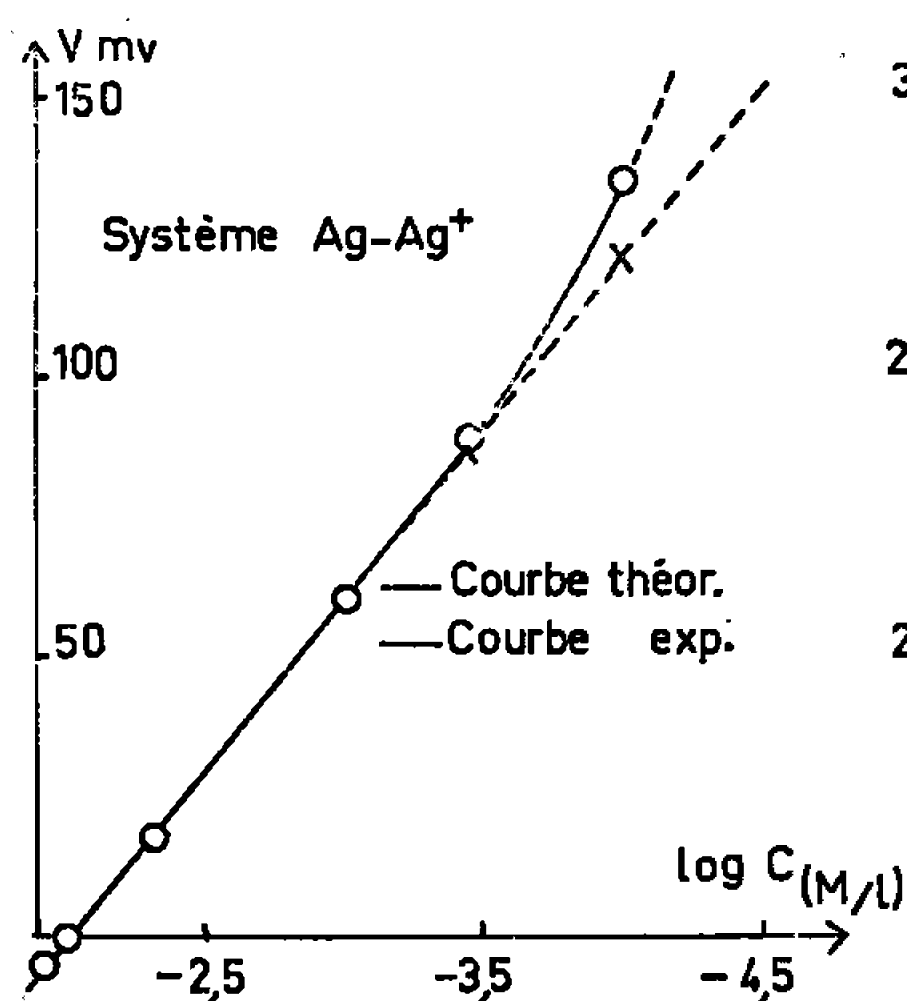


Fig. 2.

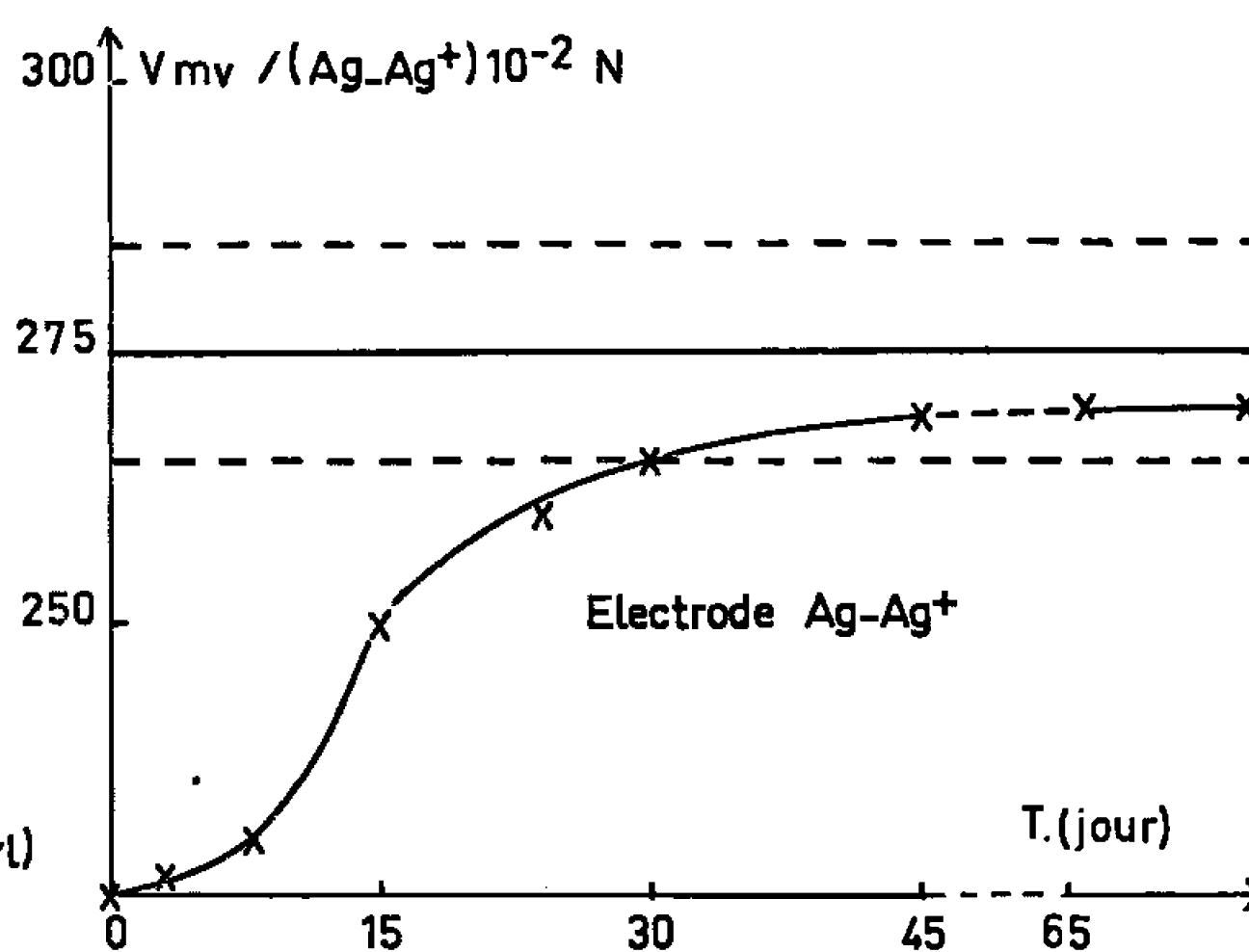


Fig. 3.

2. ÉTUDE D'ÉLECTRODES DE RÉFÉRENCE DANS HMPT. — Les propriétés respectives des deux systèmes  $\text{Ag/Ag}^+$  et  $\text{Ag/AgCl}$  ont été comparées.

a. Électrode  $\text{Ag/Ag}^+$ . — Elle est constituée par un barreau d'argent au contact d'une solution de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-2} \text{ N}$  et de  $\text{NaClO}_4$   $0,5 \text{ N}$ .

Afin de vérifier la réversibilité du système  $\text{Ag/Ag}^+$ , nous avons constitué la pile suivante :



où la jonction est réalisée par un pont contenant une solution de  $\text{NaClO}_4$   $0,5 \text{ N}$ . La tension de cette pile, mesurée pour des concentrations de  $\text{AgNO}_3$  comprises entre  $10^{-2}$  et  $8 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ , à la température de  $20^\circ\text{C}$ , montre que la loi de Nernst est vérifiée jusqu'à une dilution de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$  avec une bonne précision; au-delà, les écarts entre la valeur théorique et la valeur expérimentale deviennent importants (tableau I, fig. 2). Il est probable que les impuretés qui restent dans le solvant sont à l'origine de cet écart. Cependant, la stabilité de l'électrode est relativement bonne. Ainsi, sans



prendre de précautions excessives, la dérive de cette électrode pour une période d'un mois ne dépasse pas  $\pm 7$  mV.

TABLEAU I.

$C_{\text{NO}_3\text{Ag}} \cdot 10^3 \text{ M/l} \dots\dots$	1225	1000	490	88,6	35,44	8,51
$V_{\text{exp}} \text{ (mV)} \dots\dots\dots$	-5,2	0,1	18,4	61,4	88,3	135,6
$V_{\text{théor}} \text{ (mV)} \dots\dots\dots$	-5,1	0	18,1	61,7	84,6	120,4

*b. Électrode Ag/AgCl.* — Dans le cas de l'électrode Ag/AgCl en présence de NaCl 0,01 N (saturé) et de NaClO<sub>4</sub> 0,5 N, la droite courant-tension, obtenue entre deux électrodes identiques permet d'affirmer que le système est rapide, mais un potentiel stable n'est atteint que lentement (*fig. 3*). Il semble que ceci soit dû à la formation de complexes supérieurs entre AgCl et Cl<sup>-</sup>, car on observe, d'une part la dissolution de NaCl initialement saturé, et d'autre part, la formation lente d'un dépôt brun au fond de la cellule. La valeur limite, qui se situe vers -275 mV par rapport à l'électrode Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,01 N, reste stable très longtemps à  $\pm 3$  mV près. Cependant la comparaison entre elles de deux électrodes du même type, montre que la reproductibilité est inférieure à  $\pm 10$  mV.

*En résumé*, nous avons pu obtenir dans le solvant hexamétopol une électrode de référence du type Ag/Ag<sup>+</sup> stable. Ceci nous a permis de montrer que le domaine d'électroactivité de HMPT est extrêmement variable selon la nature des cations présents dans le solvant, et qu'il dépend également de la teneur en eau du milieu, comme nous le verrons plus en détail dans une Note suivante.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) TH. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3502.

(<sup>2</sup>) J. E. DUBOIS et P. C. LACAZE, *Anal. Chim. Acta*, 33, 1965, p. 403, 503 et 602.

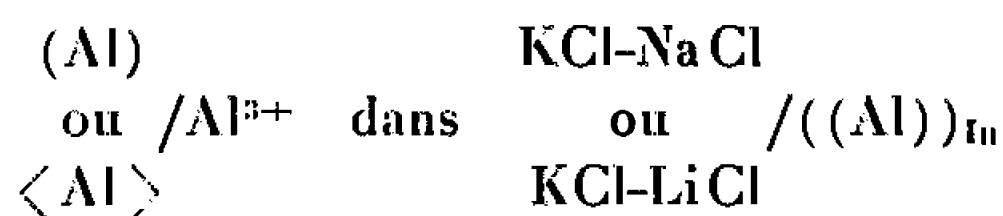
(Laboratoire de Chimie organique physique,  
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5<sup>e</sup>.)



THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude thermodynamique des alliages d'aluminium et d'indium contenant de 1 à 60 at. % d'aluminium.* Note (\*) de MM. **GEORGES MASSART**, **FRANCIS DURAND** et **ÉTIENNE BONNIER**, transmise par M. Georges Chaudron.

Détermination, par des mesures de forces électromotrices, des grandeurs thermodynamiques partielles de l'aluminium dissous dans l'indium pour des teneurs variant de 1 à 60 at. % d'aluminium et entre 350 et 950°C. Les mesures fournissent de plus le liquidus du diagramme de phases ainsi que la limite de la lacune de miscibilité.

La détermination de l'activité de l'aluminium a été faite dans des piles de concentration d'électrodes, où la chaîne électrochimique réalisée est la suivante :



Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui que nous avons employé pour l'étude thermodynamique du système Al-Sn (1). La concentration des alliages étudiés varie de 1 à 60 at. % d'aluminium. Au-delà, les forces électromotrices mesurées sont trop faibles et, par suite, les résultats trop dispersés pour être exploités.

Dans la gamme de température allant de 350 à 660°C, l'électrolyte utilisé était  $\text{AlCl}_3$  dissous dans l'eutectique KCl-LiCl. Au-delà de 660°C, la nécessité de limiter la diffusion de l'indium dans l'électrolyte nous a conduits à utiliser le mélange  $\text{AlCl}_3$ -eutectique KCl-NaCl, préparé dans la cellule même.

TABLEAU I.

$x_{\text{Al}}$	Référence : Al solide.			Référence : Al liquide.			$T_f$ calc. (°K).	$T_f$ mes. (°K).	$T$ démixtion (°K).
	$\Delta \bar{H}_{((\text{Al}))}$ (cal).	$\Delta \bar{S}_{((\text{Al}))}$ (u. e.).	$\Delta \bar{S}_{((\text{Al}))}^{rs}$ (u. e.).	$\Delta \bar{H}_{((\text{Al}))}$ (cal).	$\Delta \bar{S}_{((\text{Al}))}$ (u. e.).	$\Delta \bar{S}_{((\text{Al}))}^{rs}$ (u. e.).			
0,01.....	8 163	12,818	3,662	5 341	9,777	0,621	631	637	—
0,02.....	7 967	11,320	3,546	4 940	8,177	0,403	687	704	—
0,03.....	8 107	10,773	3,807	5 204	7,689	0,723	744	753	—
0,04.....	8 239	10,412	3,019	4 743	6,731	0,338	771	791	—
0,05.....	7 880	9,721	3,771	4 823	6,459	0,509	802	811	—
0,06.....	7 497	9,025	3,435	4 627	6,003	0,413	821	831	—
0,08.....	7 515	8,742	3,724	4 468	5,484	0,466	854	859	—
0,10.....	6 962	7,828	3,253	4 261	4,976	0,401	883	889	—
0,12.....	—	—	—	3 987	4,535	0,322	899	—	—
0,15.....	—	—	—	3 621	3,974	0,205	—	—	933
0,20.....	—	—	—	3 652	3,763	0,566	—	—	1008
0,30.....	—	—	—	2 717	2,684	0,292	—	—	1083
0,40.....	—	—	—	1 961	1,954	0,133	—	—	1115
0,50.....	—	—	—	1 370	1,426	0,049	—	—	1121



L'ensemble des résultats est regroupé sous forme d'un diagramme  $E = f(T)$  (fig. 1); pour chaque alliage, les points sont répartis sur des droites dont l'équation, obtenue par la méthode des moindres carrés,

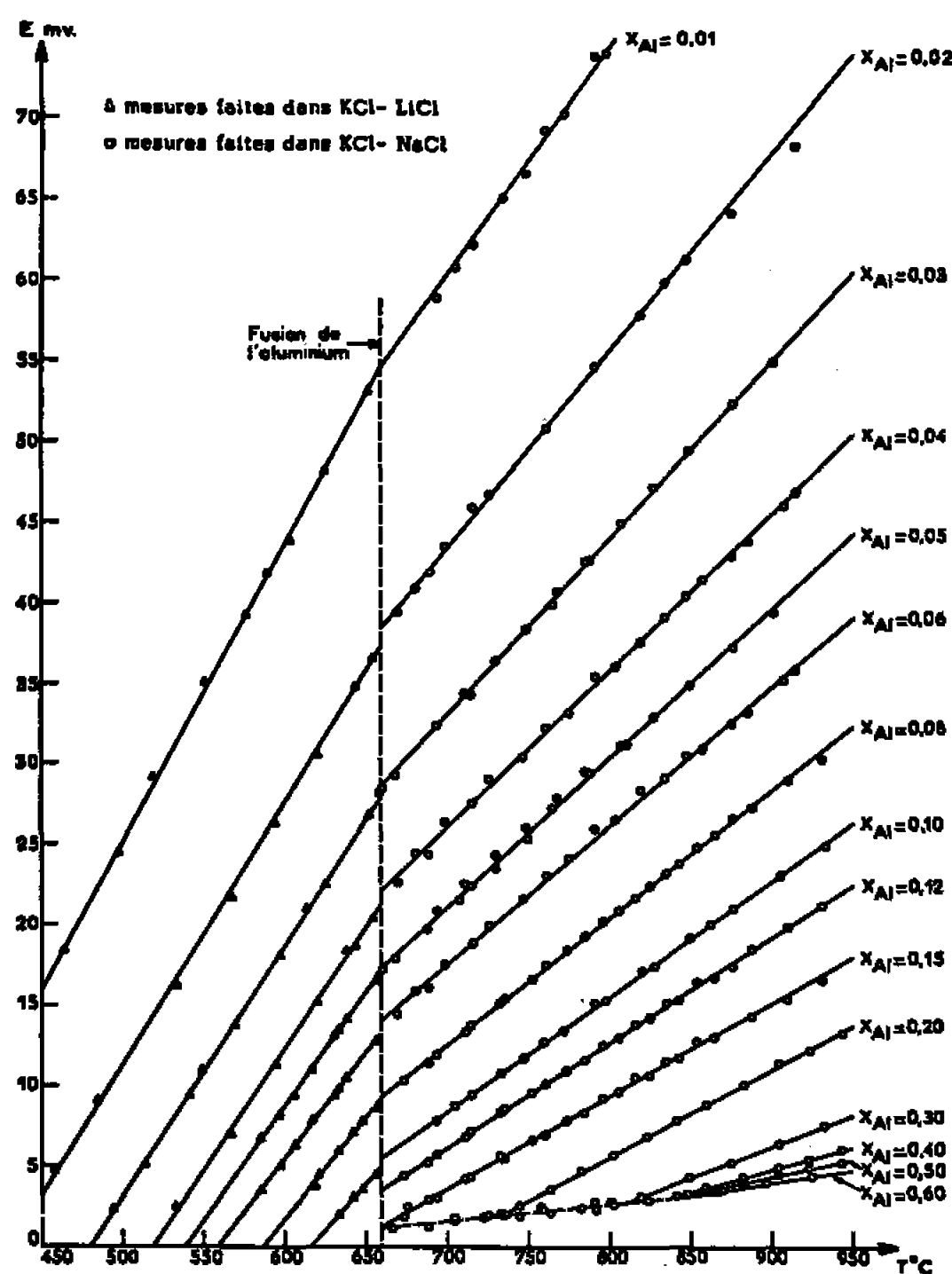


Fig. 1.

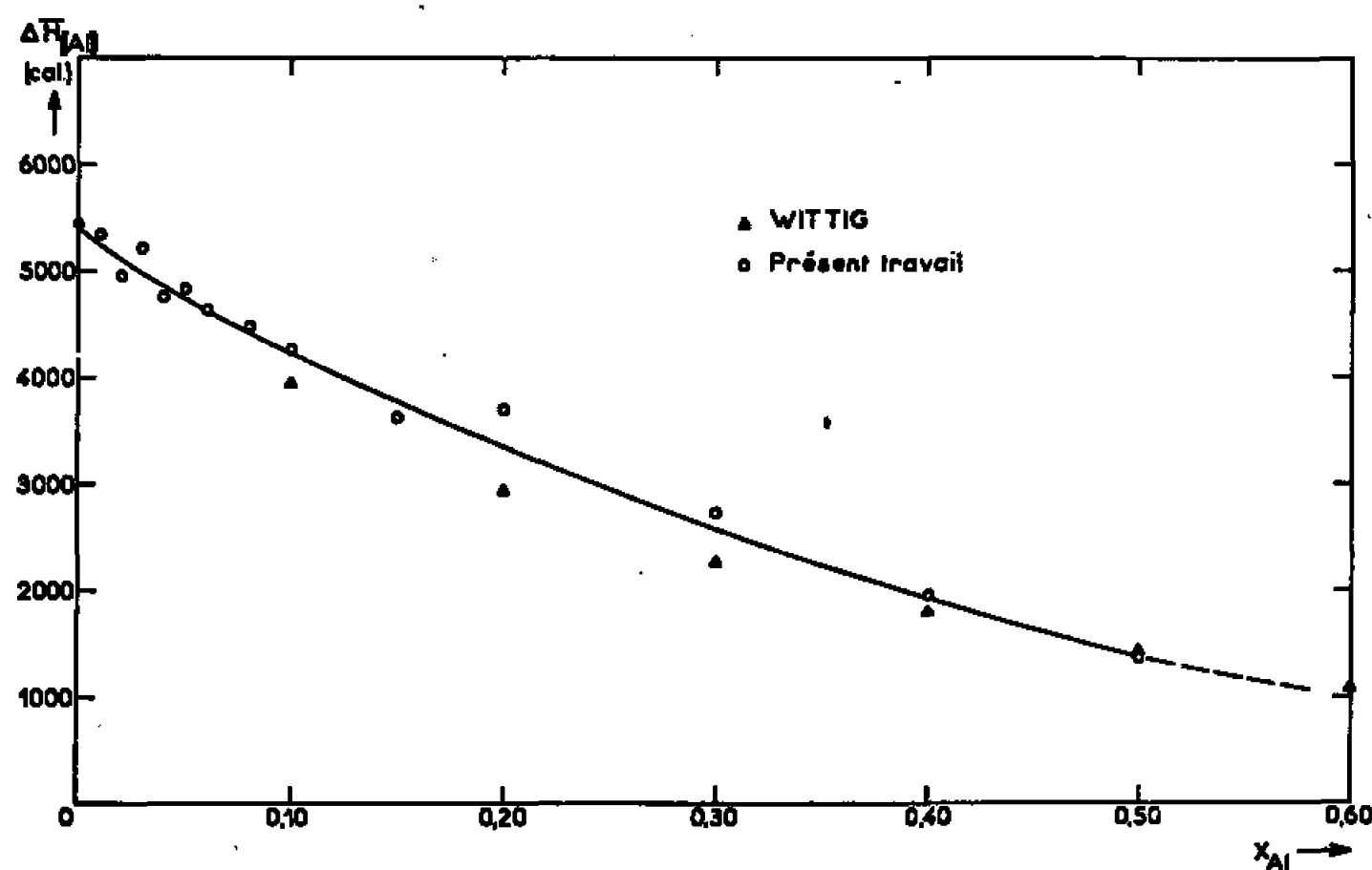


Fig. 2.

fournit les grandeurs partielles de l'aluminium,  $\Delta\bar{H}_{((Al))}$ ,  $\Delta\bar{S}_{((Al))}$  et  $\Delta\bar{S}_{((Al))}^{x_A}$ , reportées dans le tableau I.

La figure 2 représente la variation de  $\Delta\bar{H}_{((Al))}$  avec  $x_A$ , pour des températures supérieures à 660°C, comparée à celle obtenue par Wittig (<sup>2</sup>). La valeur de  $\Delta\bar{H}_{((Al))}^\infty$ , calculée d'après la formule donnée par Wittig,  $\Delta\bar{H}_{((Al))}^\infty = 5\,450$  cal, est en bon accord avec celle que peut fournir par extrapolation la courbe que nous proposons, soit

$$\Delta\bar{H}_{((Al))}^\infty = 5\,400 \pm 200 \text{ cal.}$$



La figure 3 montre la variation avec  $x_{Al}$  de  $\Delta \bar{S}_{((Al))}$  et  $\Delta \bar{S}_{((Al))}^{xs}$  référés à l'aluminium liquide; elle met en évidence la très faible valeur de  $\Delta \bar{S}_{((Al))}^{xs}$  et explique la dispersion, très sensible en valeur relative, de la grandeur d'excès.

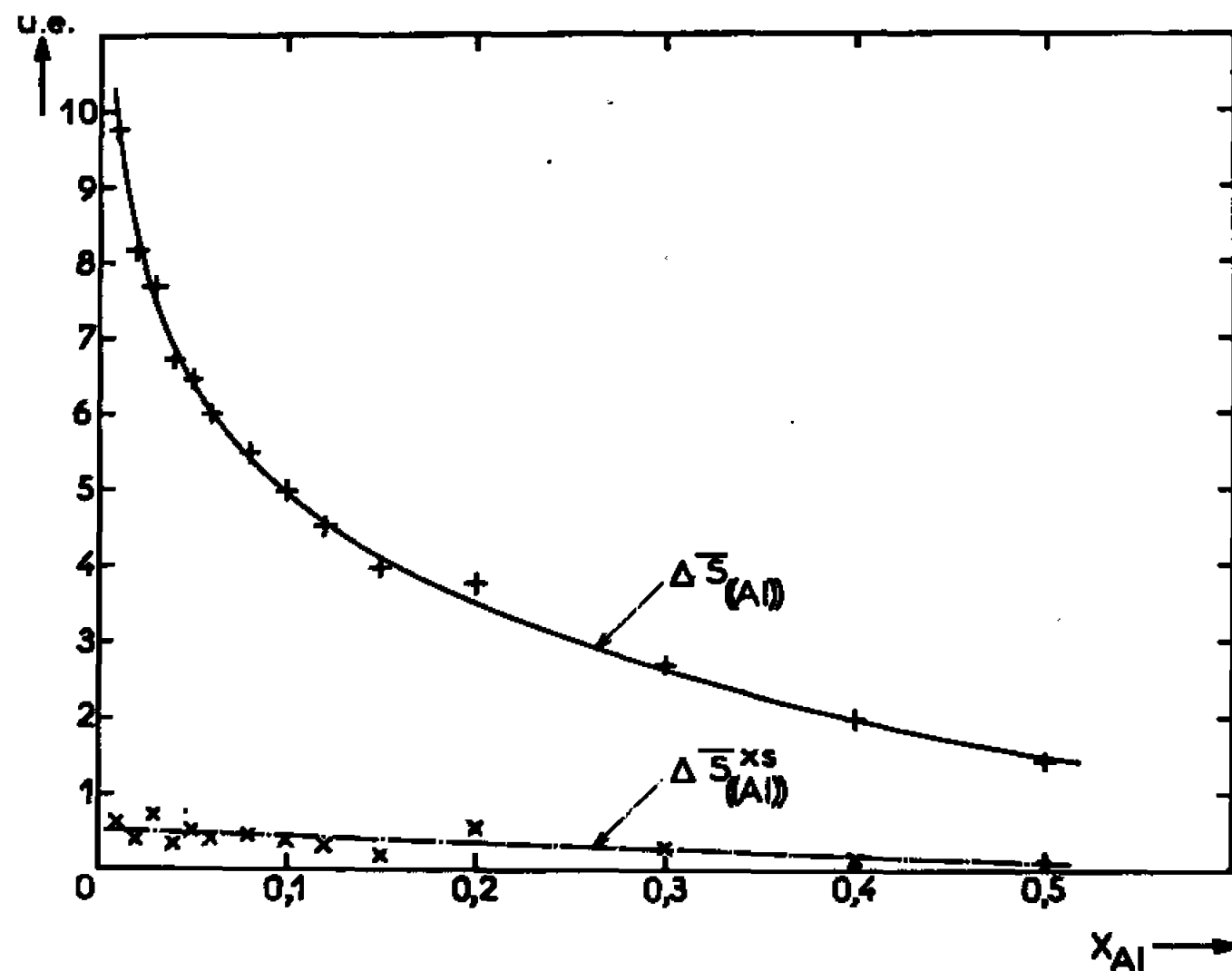


Fig. 3.

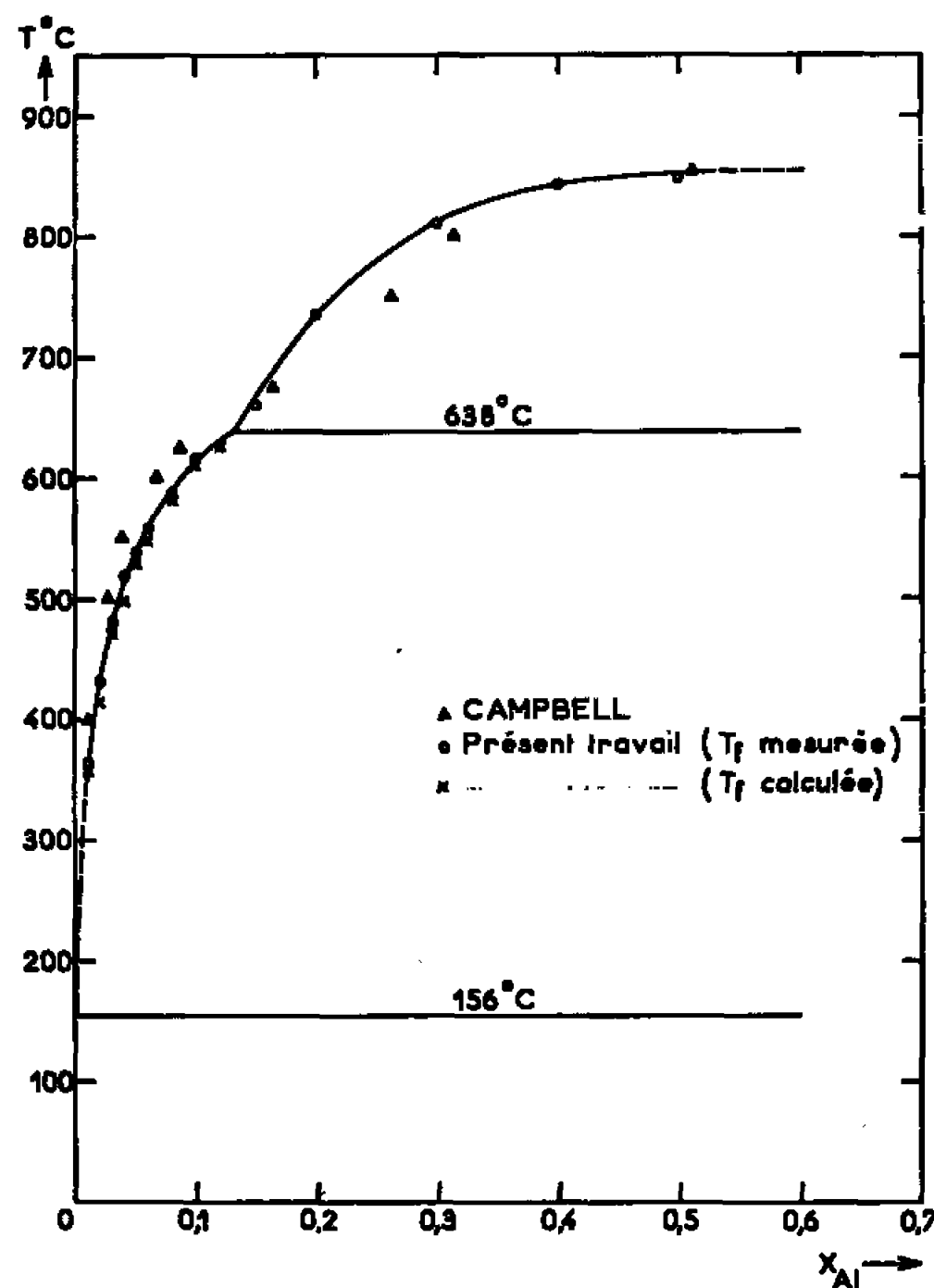


Fig. 4.

Nos mesures permettent, en outre de proposer un diagramme de phases du système Al-In dans le domaine de concentrations étudié. En effet, au cours des mesures faites en utilisant l'électrolyte à base de KCl-LiCl, la f. é. m. s'annule lorsque la température est inférieure ou égale à celle du liquidus, puisque alors il y a équilibre entre l'alliage et une phase solide formée d'aluminium pratiquement pur.



Le tableau I où sont rassemblés tous les résultats numériques permet de comparer les températures de solidification déterminées expérimentalement à celles qu'on a calculées par extrapolation des résultats de la deuxième série de mesures, faites au-delà de 660°C. La portée de cette confrontation est cependant limitée par l'influence très sensible de l'incertitude sur les grandeurs thermodynamiques intervenant dans le calcul : une erreur inférieure à 5 % sur ces dernières suffit à expliquer les écarts observés; nous pouvons néanmoins en conclure que la cohérence entre ces deux séries de mesures effectuées dans des conditions différentes est assez satisfaisante.

D'autre part, lorsque les alliages étudiés présentent un domaine d'immiscibilité à l'état liquide, nos mesures permettent de déterminer la frontière de la lacune de miscibilité. En effet, le passage du domaine à deux phases au domaine à une phase se traduit par l'intersection de deux courbes sur le diagramme  $E = f(T)$ . Il donne donc la température de démixtion pour une concentration donnée.

Le liquidus et la frontière de la lacune ainsi déterminés sont comparés sur la figure 4 avec ceux proposés par Campbell <sup>(3)</sup> et retenus par Hansen <sup>(4)</sup>. S'il y a accord sur la très faible valeur de la solubilité de l'indium dans l'aluminium et sur la température d'apparition de l'immiscibilité à l'état liquide, il n'en est pas de même, à 30° près, sur le tracé du liquidus, non plus que sur celui du domaine d'immiscibilité.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> G. MASSART, F. DURAND et E. BONNIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 87-90.

<sup>(2)</sup> F. WITTIG et G. KEIL, *Z. Metallk.*, 54, 1963, p. 576-590.

<sup>(3)</sup> A. N. CAMPBELL, L. B. BUCHANAN, J. M. KUZMAK et R. H. TUXWORTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1962-1966.

<sup>(4)</sup> M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie  
et d'Électrométallurgie de Grenoble, Isère.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polyélectrolytes et échangeurs d'ions racémiques et optiquement actifs par polycondensation de phénol-diacides succiniques avec le formaldéhyde.* Note (\*) de MM. ERIC SÉLÉGNY, NGUYEN THOAI et MICHEL VERT, présentée par M. Georges Champetier.

On prépare des polyélectrolytes solubles par copolycondensation du formaldéhyde et de phénol-diacides racémiques et énantiomorphes. Le milieu catalytique acide ou basique conduit à des polymères dont on indique les manifestations potentiométriques et polarimétriques. Celles-ci sont identiques pour les macromolécules ionisées, mais diffèrent pour les formes carboxyliques.

L'interprétation des résultats montre le rôle de l'ionisation et des liaisons H, conduisant à l'isomérisation macromoléculaire et à la régulation stérique de synthèse. Le pontage donne de nouveaux échangeurs d'ions complexants et asymétriques.

Plusieurs auteurs ont fait état de préparation d'échangeurs d'ions porteurs de groupements fonctionnels optiquement actifs [(<sup>1</sup>) à (<sup>3</sup>)].

Par ailleurs, Sélégny et Ngon (<sup>2</sup>) ont démontré l'existence d'*isomérisation de conformation* macromoléculaire, orientables par le milieu catalytique pour les polycondensats solubles des isomères de la N-tosyletyrosine et contrôlées par des interactions des groupements carboxylique et sulfamide.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre des études parallèles avec le formaldéhyde et les énantiomères et les racémiques des deux diacides *p*-hydroxybenzyle (I) et *p*-hydroxyphényl-2 méthyle-2 (II) succiniques, dont les chaînes latérales sont également susceptibles de produire des interactions variables avec le milieu.

Les structures obtenues sont modifiables plus progressivement ici qu'avec des groupements sulfamides tosylés qui sont en outre encombrés.

L'ionisabilité des polyélectrolytes optiquement actifs permet d'employer la polarimétrie conjointement avec la potentiométrie, pour l'analyse des effets stériques de formation et de transformation des polycondensats.

Finalement, des polymères pontés de ce type sont des échangeurs de cations asymétriques ou plus simplement polyfonctionnels et complexants.

*Synthèses.* — La réaction de polycondensation, sans agent pontant, est effectuée à l'aide de catalyseurs suffisamment acide ou basique pour obtenir uniquement des ponts méthylènes (<sup>4</sup>) entre les motifs monomères. Pour la catalyse acide, le solvant est l'acide acétique et le catalyseur l'acide sulfurique 6 N. Pour la catalyse basique le solvant est l'eau et le catalyseur la soude 4 N ou la triéthylamine.

La racémisation en milieu acide ou basique est inférieure à 5 % pour les différents monomères optiquement actifs.

La composition chimique des macromolécules est indépendante du type de catalyse comme le montrent les dosages élémentaires et potentiométriques.



métriques; la viscosité intrinsèque par ailleurs précise que les masses moléculaires sont faibles mais du même ordre de grandeur quels que soient les énantiomères monomères ( $\eta = 9$  à  $10$  ml/g, KOH N,  $25^\circ$ ).

POTENTIOMÉTRIE ET POLARIMÉTRIE. — Les courbes de neutralisation tracées par *potentiométrie* montrent que les polyacides ont des pK apparents plus faibles que les monomères correspondants, même à force ionique

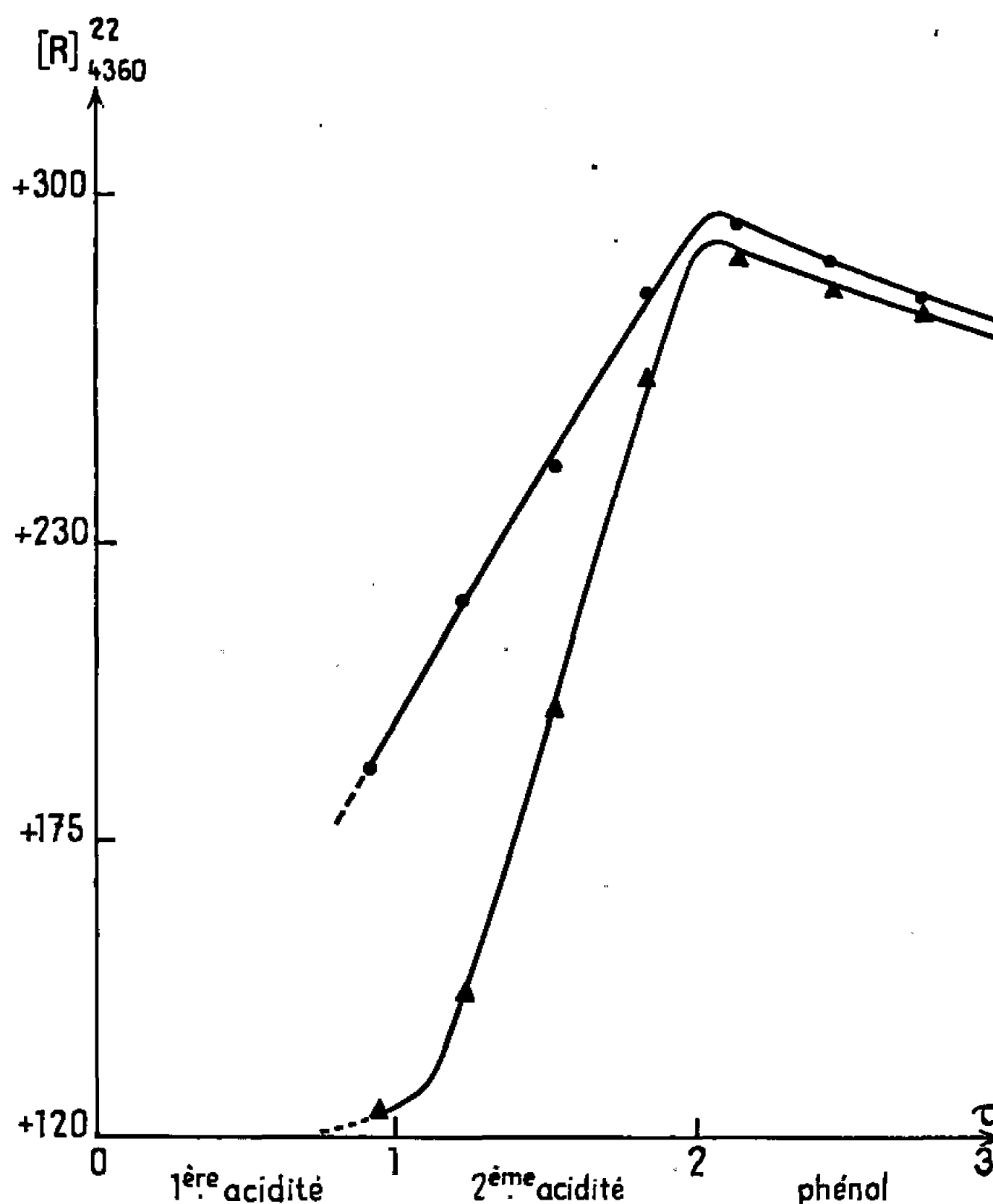


Fig. 1. — Acide méthyle-2 *p*-hydroxyphényle-2 succinique dextrogyre.

- Polymère catalyse acide;
- ▲ Polymère catalyse basique.

Pouvoir rotatoire par motif des polyélectrolytes en fonction de leur taux de neutralisation.

élevée. Toutefois, l'allure des courbes rappelle nettement celle des monomères pour tous les polymères obtenus en catalyse acide. La catalyse basique conduit à des courbes différentes, donc anormales, dans les régions de neutralisation des fonctions acides carboxyliques, au-delà desquelles les anomalies disparaissent.

Le *pouvoir rotatoire* des macromolécules solubles obtenues se fixe très rapidement à des valeurs peu différentes de celles du monomère correspondant. Le signe reste toujours le même que celui du monomère; mais les valeurs absolues dans l'acétone, diffèrent suivant le catalyseur, pour l'acide méthyle-2 *p*-hydroxyphényle-2 succinique (II). La différence



disparaît dans la potasse, solvant très ionisant, *comme le montre le tableau* :

Monomères	Cata- lyseur.	Forme polyacide dans acétone $R^{20} (4\ 360\ \text{\AA}) (*)$ .	Forme polyion dans KOH $n/10$ $R^{20} (4\ 360\ \text{\AA})$ .
$d(II)$ .	{ Acide.....	+ 137,1	+ 274,9
	{ Basique.....	+ 89,6	+ 269,7
$l(II)$ .	{ Acide.....	- 135,7	- 271,8
	{ Basique.....	- 88,5	- 269,4

(\*) Remarque :  $[R]_{\lambda}^t$  est la rotation spécifique par motif exprimée pour une macromolécule,  $[M]_{\lambda}^t$  étant réservé à la rotation spécifique molaire.

La progression du phénomène peut être suivie en fonction du taux de neutralisation (*fig. 1 et 2*).

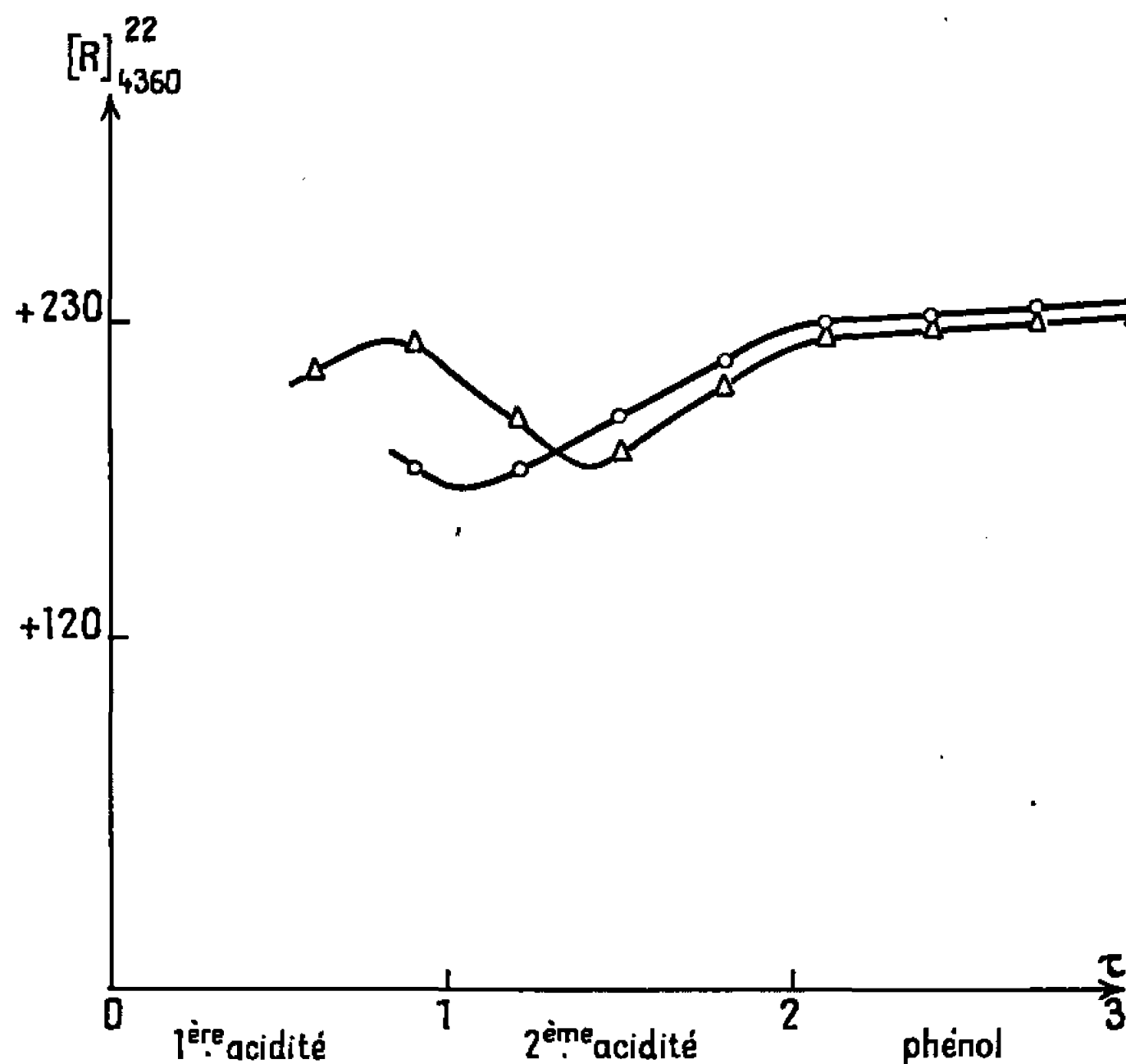


Fig. 2. — Acide *p*-hydroxybenzyle succinique dextrogyre.

- Polymère catalysé acide;
- ▲ Polymère catalysé basique.

L'interprétation confirme donc que le *milieu catalytique de polycondensation est un facteur de régulation stérique*. Quant au *mécanisme*, on peut admettre en accord avec les hypothèses de Sélégny et Ngon que, pendant la réaction de croissance des chaînes, le milieu acide impose des associations — qui deviennent intramacromoléculaires — tandis que le milieu basique induit une autre conformation, par suite des répulsions entre les fonctions acides ionisées. On aboutit ainsi à *quatre isomères macromoléculaires pour les deux formes énantiomorphes de chaque monomère*.



Les différentes structures des macromolécules qui en résultent sont stabilisées, par l'empêchement stérique, mais surtout par les *associations hydrogène* lorsque ces macromolécules sont sous forme polyacide.

La destruction des liaisons H par ionisation des fonctions acides carboxyliques, par une base, élimine la manifestation physique de l'isomérisation, mais la limitation des libres rotations des motifs encombrants autour des ponts CH<sub>2</sub> de la chaîne, est la cause probable de la réversibilité des phénomènes lors du retour à la forme non dissociée et par conséquent associée.

Le phénomène étant prouvé, et d'avantage généralisé, il sera très instructif de rechercher si les différences d'ampleur, constatées avec les deux monomères, ont pour cause la plus grande flexibilité du substituant méthylène-succinique (effet stérique) ou le rapport très élevé des deux pK de l'acide  $\alpha$ ,  $\alpha$ -disubstitué.

Ajoutons encore que, comme prévu, l'effet complexant des échangeurs d'ions phénol-succiniques préparés en présence de phénol (agent pontant), permet des séparations très intéressantes d'ions minéraux <sup>(7)</sup>.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

<sup>(1)</sup> TAKEBAYASHI et Y. MINOURA, *Kagaku no Ryoiki*, 15, 1961, p. 335-344.

<sup>(2)</sup> SCHULTZ, *Kolloid. Z.*, 197, nos 1-2, 1964, p. 55-64.

<sup>(3)</sup> E. SÉLÉGNY, ROUSSILLON, M<sup>me</sup> LANCON et M. VERT, Brevet C.N.R.S. n° provisoire 21.042.

<sup>(4)</sup> BUNNET et MARKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5893-5897.

<sup>(5)</sup> E. SÉLÉGNY et TRANG-CONG-NGON, *Comptes rendus* (à paraître).

<sup>(6)</sup> R. W. MARTIN, *The chemistry of Phenolic Resins*, New-York, John Wiley and sons Inc.

<sup>(7)</sup> E. SÉLÉGNY, M. VERT et E. KORNGOLD, Brevet C.N.R.S. n° provisoire 36.609.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,  
Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Comportement de l'acide mercaptopyruvique en solution aqueuse*. Note (\*) de MM. PIERRE SOUCHAY, JACQUES TOHIER et MAURICE FLEURY, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude dans l'infrarouge <sup>(1)</sup> a montré que les mercaptopyruvates alcalins étaient essentiellement sous forme énolique à l'état solide. Un équilibre cétol  $\rightleftharpoons$  énediol intervenant dans les solutions aqueuses d'acide hydroxypyruvique <sup>(2)</sup>, il était intéressant d'étudier parallèlement le comportement des solutions aqueuses d'acide mercaptopyruvique et de ses formes ionisées. L'équilibre suivant a été mis en évidence :



Les mercaptopyruvates d'ammonium et de sodium, préparés pour la première fois par Parrod <sup>(3)</sup>, ont été obtenus selon la méthode de Kun <sup>(4)</sup> à partir de l'acide  $\beta$ -bromopyruvique et d'une solution concentrée d'ammoniaque, saturée d'hydrogène sulfuré. Le passage du sel d'ammonium à celui de sodium est réalisé à l'aide d'une résine Dowex 50 (forme  $\text{Na}^+$ ).

1. ALCALINISATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE MERCAPTOPYRUVIQUE (I). — Trois zones de pH peuvent être distinguées en ce qui concerne le comportement spectrophotométrique dans l'ultraviolet (*figure*) :

pH < 7 : l'absorption est pratiquement négligeable;

pH > 10 : le spectre présente deux bandes d'absorption :  $\epsilon_{290\text{ m}\mu} = 6800$  et  $\epsilon_{230\text{ m}\mu} = 4100$ ;

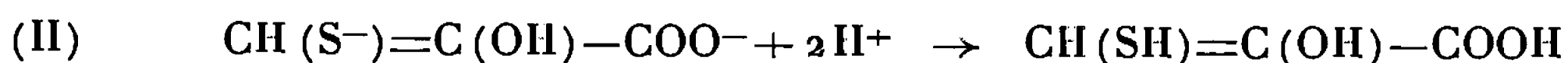
7 < pH < 10 : rapide variation de l'absorption.

D'après la courbe  $\epsilon_{290\text{ m}\mu} = f(\text{pH})$ , le pK peut être évalué à 9,05. La même valeur est obtenue par potentiométrie.

2. ACIDIFICATION D'UNE SOLUTION DE  $\text{CH}(\text{S}^-)=\text{C}(\text{OH})-\text{COO}^-$  (II). — 1° Le titrage en retour et progressif, en atmosphère inerte, est pratiquement confondu avec le titrage aller (pK = 9,10 pour  $\mu = 0,5$ ). L'équilibre (I)  $\rightleftharpoons$  (II) est donc très rapide. A pH 7, la forme cétol (I) existe seule et est toujours obtenue instantanément comme le montrent les spectres ultraviolets.

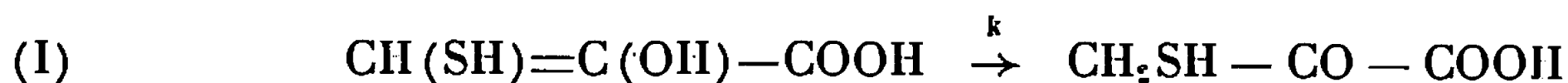
2° *Acidification à pH < 2,5*. — Une solution de mercaptopyruvate dans de la soude décinormale, désoxygénée au préalable par barbotage à l'azote, a été brusquement acidifiée par addition d'acide chlorhydrique normal. La décroissance du spectre est suivie à 270 m $\mu$ . Le déplacement de — 20 m $\mu$  du maximum est analogue à celui observé lors de l'acidification de l'hydroxypyruvate.

Dans une première phase (rapide) l'acide-énol non ionisé est obtenu :





dans une seconde, c'est la forme cétonique



La réaction est du premier ordre par rapport à  $\text{CH}(\text{SH})=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$ . A 24°C les valeurs de  $k$  ont été obtenues à force ionique constante ( $\mu = 1$ ) :

pH....	0,3	0,95	1,15	1,60
$10^2 k...$	4,2	6,6	9	14

A partir de ces valeurs, le  $pK$  (1,3) de l'acide-énol a pu être calculé.

3° Pour des valeurs de  $pH > 2,5$ , la forme cétonique est obtenue instantanément à 24°C et il devient impossible de mesurer  $k$ . D'ailleurs l'addition d'acétate de sodium dans une solution acidifiée à  $pH$  1 fait disparaître la forme  $\text{CH}(\text{SH})=\text{C}(\text{OH})-\text{COO}^-$ , tandis que la réalcalinisation à  $pH > 10$  fait réapparaître 100 % de  $\text{CH}(\text{S}^-)=\text{C}(\text{OH})-\text{COO}^-$ , quel que soit le degré d'avancement de la transformation énol  $\rightarrow$  cétol. La disparition du spectre à 270  $m\mu$  ne peut donc être imputable à une réaction de décarboxylation. La réactivité vis-à-vis de la semi-carbazide et de l'iode confirme la nature  $\alpha$ -cétonique du tautomère cétol.

— En milieu acide, l'acide mercaptopyruvique est oxydé par l'iode. Le disulfure  $\text{HO}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$  s'obtient par addition d'une quantité équivalente d'iode. Par addition de chlorhydrate de semicarbazide, précipite la semicarbazone du disulfure qui a été analysée.

3. ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE. — Les polarogrammes de l'acide mercaptopyruvique montrent l'existence d'une ou deux vagues d'oxydation et d'une ou deux vagues de réduction suivant les conditions. Les phénomènes d'oxydation, actuellement en cours d'étude seront exposés ultérieurement. Indiquons seulement que les valeurs de  $E_{1/2}$  croissent avec le  $pH$ , puis restent constantes, au-delà de  $pH$  9,10.

L'étude des vagues cathodiques amène à distinguer plusieurs zones de  $pH$  :

$pH < 2,5$  : la vitesse de déshydratation de la forme



stable, est très faible :  $i \cong 0$ ;

$2,5 < pH < 5$  : le courant limite est faible, la vitesse de déshydratation étant réduite. Le courant est de nature cinétique ainsi que l'indique un coefficient de température d'environ 10 % par degré. La courbe  $i = g(pH)$  (*figure*) est analogue à celle décrite pour d'autres acides  $\alpha$  cétoniques (<sup>5</sup>). La vitesse de recombinaison étant élevée, la vague observée est celle de la forme  $\text{CH}_2\text{SH}-\text{CO}-\text{COOH}$ ;

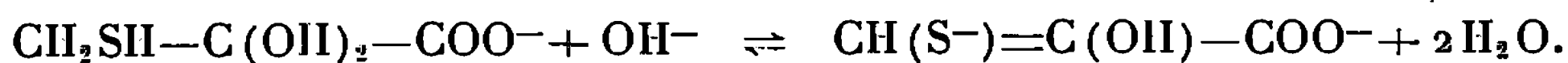
$5 < pH < 7$ . A partir de  $pH$  5,0 la vague envisagée jusqu'ici [courbe (1) sur la figure] décroît tandis que croît une vague correspondant à une forme moins réductible (2). Entre 5 et 6,5 la hauteur totale des deux vagues, étudiées en tampon Me Ilvaine, demeure constante; la vitesse



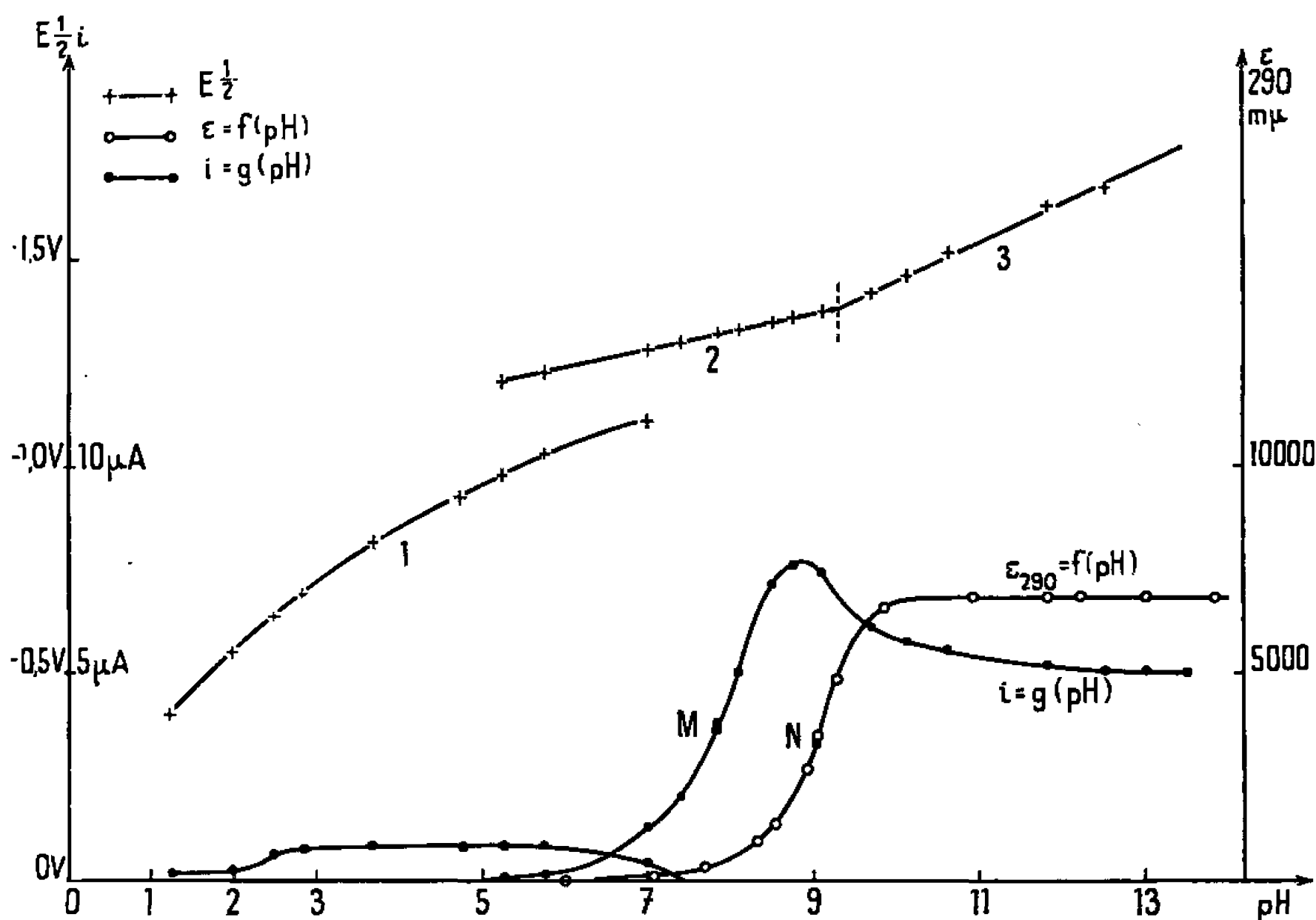
de recombinaison décroissant la vague de l'ion croît aux dépens de celle de l'acide.

pH > 7 : A partir de pH 7, la vague (2) croît rapidement.

En portant les valeurs de  $E_{1/2}$  en fonction du pH, on obtient deux segments de droite (2) et (3) se coupant au point d'abscisse pH 9,3, valeur voisine du pK trouvé tant par potentiométrie que par spectrophotométrie pour l'équilibre



Entre les points d'inflexion M et N des courbes  $i = g(\text{pH})$  et  $\varepsilon_{290\text{m}\mu} = f(\text{pH})$  (*figure*) existe un écart d'une unité de pH. Ceci s'explique si



l'accroissement de  $\varepsilon$  est lié à l'existence de l'équilibre ci-dessus tandis que l'intensité  $i$  serait tributaire de l'équilibre de déshydratation à l'électrode



Jusqu'à pH 8,0, le comportement de l'acide mercaptopyruvique est analogue à celui de l'acide glyoxylique (<sup>6</sup>), mais il est différent au-delà : après être passé par un maximum, le courant décroît dès pH 9 et atteint une valeur voisine de la valeur limite à partir de pH 11. Deux phénomènes se superposeraient : diminution de la concentration de  $\text{CH}_2\text{SH}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{COO}^-$  s'opposant à la croissance de la vague de  $\text{CH}_2\text{SH}-\text{CO}-\text{COO}^-$  ; intervention d'un autre mécanisme de réduction, probablement uniélectronique, pour la forme  $\text{CH}(\text{S})=\text{C}(\text{OH})-\text{COO}^-$  (II).

Pour essayer d'approfondir le mécanisme de réduction de (II), des électrolyses à potentiel contrôlé ont été effectuées. Comme en polarographie, il y a lieu de distinguer essentiellement deux zones de pH, de part et d'autre de pH 7.



4. RÉDUCTIONS A POTENTIEL CONTRÔLÉ SUR CATHODE DE MERCURE. —  $\text{pH} < 7$ . — La faible intensité du courant d'électrolyse (40 mA pour une solution 0,02 M en tampon acétique 0,25 M,  $\text{pH}$  3,60 à 1,05 V) confirme le caractère cinétique du courant observé précédemment à l'électrode à goutte. La quantité d'électricité passée correspond à 2 F par mole d'acide mercaptopyruvique. Le produit final absorbe à 230 m $\mu$  ( $\varepsilon = 4100$ ). Il ne peut s'agir de sulfure puisque l'hydrogène sulfuré est chassé des solutions acides dans lesquelles s'effectue un barbotage d'azote. En fin d'électrolyse la solution précipite quantitativement par l'acétate de plomb. L'analyse montre qu'il s'agit du mercaptoglycérate de plomb  $(\text{CH}_2\text{SH}-\text{CHOH}-\text{COO})_2\text{Pb}$ .

$\text{pH} > 7$  : Bien que le processus de réduction demeure biélectronique, sa nature semble modifiée puisqu'il apparaît du sulfure dans la solution réduite. Expérimentalement, le sulfure et le thiol ont été dosés :

— par potentiométrie si la solution réduite est à un  $\text{pH} > 8,5$ ;

— par spectrophotométrie en milieu alcalin, le maximum initial à 230 m $\mu$  mesure l'absorption globale du sulfure et du thiol. Après acidification à l'acide acétique, dégazage abondant à l'azote, enfin réalcalinisation, la nouvelle absorption (à 230 m $\mu$ ) ne concerne plus que le thiol.

L'iodométrie en milieu acétique permet également de distinguer, de la même façon, thiol et sulfure.

En ce qui concerne l'apparition des sulfures, on peut envisager à son origine soit une hydrolyse préalable de la forme  $\text{CH}(\text{S}^-)=\text{C}(\text{OH})-\text{COO}^-$  (l'absence d'hydroxypyruvate dans la solution infirme cette hypothèse), soit un mécanisme à l'électrode : le produit obtenu par désulfuration, qui n'est pas l'acide pyruvique, fait l'objet de travaux en cours. Il est à noter que l'élévation de température favorise l'apparition du sulfure :

Température (°C).....	0	24	40	50
Proportion de sulfure apparu (%)...	30	65	75	$\cong 100$

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) W. KUMBLER et E. KUN, *Biochem. Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 464.

(<sup>2</sup>) P. SOUCHAY et M. FLEURY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2827; M. FLEURY et P. SOUCHAY, *Ibid.*, 252, 1961, p. 1472.

(<sup>3</sup>) J. PARROD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, n° 14, 1947, p. 109.

(<sup>4</sup>) E. KUN, *Biochem. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 135.

(<sup>5</sup>) S. ONO, M. TAKAGI et T. WASA, *C. C. C. C.*, 26, 1961, p. 141.

(<sup>6</sup>) J. KUTA, *C. C. C. C.*, 24, 1959, p. 2532; *Chem. Listy*, 52, 1958, p. 2267.

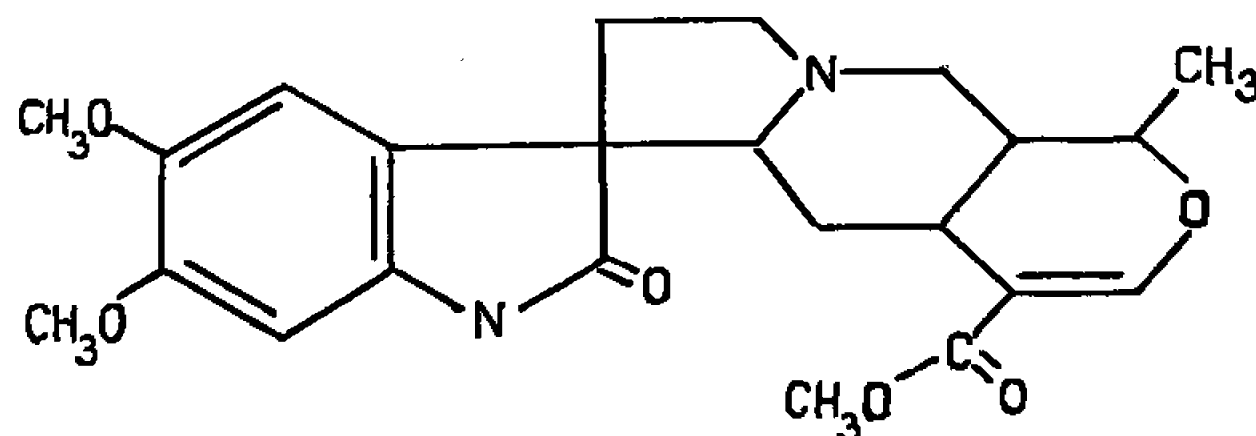
(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la structure de la rauvoxinine.*

Note (\*) de Mme CLAUDINE PASCARD-BILLY, présentée par M. Paul Pascal.

La rauvoxinine est un alcaloïde oxindolique, de formule brute :  $C_{23}H_{28}O_6N_2$ . Cette base a été isolée par MM. Pousset et Poisson (<sup>1</sup>), à la Faculté de Pharmacie de Paris, et sa formule développée est



La stéréochimie de la molécule a été établie par les moyens chimiques habituels. Plusieurs hypothèses étant en présence quant à la position de l'oxindole par rapport au reste de la molécule, nous avons entrepris une étude structurale aux rayons X, afin de localiser les atomes de la molécule.

M. Pousset nous a préparé des cristaux d'iodométhylate de rauvoxinine. Plusieurs séries de cristallisation ont donné, soit des cristaux maclés, soit des cristaux en pseudomorphose. Nous en avons trouvé deux seulement qui ont servi chacun pour une strate avant de se décomposer totalement.

Le cristal ( $0,1 \times 0,1 \times 0,2$  mm) appartient au système quadratique, et les paramètres de la maille sont :

$$a = 9,35 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad c = 65,0 \pm 0,1 \text{ \AA}.$$

La maille contient 8 molécules.

Nous avons utilisé pour la prise des clichés une chambre de Weissenberg et le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre. Seules ont pu être enregistrées les strates  $h0l$  et  $h1l$ . En outre, le facteur de température général étant élevé ( $B = 6$ ), il n'apparaît sur les diagrammes que les taches de  $\sin \theta/\lambda < 0,40$ .

Nous avons observé les réflexions suivantes :

sur  $h0l$  : tous les ordres;

»  $00l$  :  $l = 4n$  seulement;

»  $0k0$  : une seule réflexion :  $k = 2$ .

Il y a six groupes spatiaux possibles, tous non centrés :

$P 4_1$  ou  $P 4_3$  : 4 positions générales;

$P 4_1 22$  ou  $P 4_3 22$  ( $0k0$  tous les ordres) : 8 » »

$P 4_1 2_1 2$  ou  $P 4_3 2_1 2$  ( $0k0$  avec  $k = 2n$ ) : 8 » »



Nous avons calculé la projection de la fonction de Patterson sur  $h0l$ . La distribution des pics de Patterson a limité le choix des groupes spatiaux à  $P 4_1 2_1 2$  et  $P 4_3 2_1 2$ . Les trois coordonnées de l'atome d'iode ont été déterminées sans ambiguïté sur cette seule projection.

Avec ces paramètres, nous avons d'abord calculé une série de Fourier dans le cas du groupe spatial  $P 4_1 2_1 2$ . La mauvaise définition de l'atome d'iode a conduit à refaire le calcul dans le cas de l'autre groupe spatial. L'amélioration immédiate des résultats a confirmé le choix de  $P 4_3 2_1 2$ .

Nous avons ajouté aux réflexions  $h0l$  celles mesurées sur  $h1l$ , et nous avons affiné la position de l'iode et son facteur de température  $B$  par les moindres carrés sur I. B. M. 704, en utilisant le programme de Busing et Levy,

$$x = -0,0228, \quad y = 0,3865, \quad z = 0,08750, \quad B = 4,99.$$

Le coefficient d'erreur est égal à 0,40.

Malgré le peu de données (500 réflexions réparties sur un équateur et une strate), nous avons calculé la densité électronique à trois dimensions avec les phases de l'iode. En précisant les pics apparus, nous avons déterminé la position de la molécule. Tous les atomes légers (32) introduits, le coefficient d'erreur est tombé à 0,20.

Si l'aspect général de la molécule a pu être déterminé, les atomes ne sont pas tous résolus. Le manque de données nous interdit de poursuivre le raffinement de la structure plus avant. Des essais de recristallisation sont en cours en vue d'obtenir des strates supplémentaires.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) H.-L. Pousset et J. Poisson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 597.

(Laboratoire de Cristallochimie,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



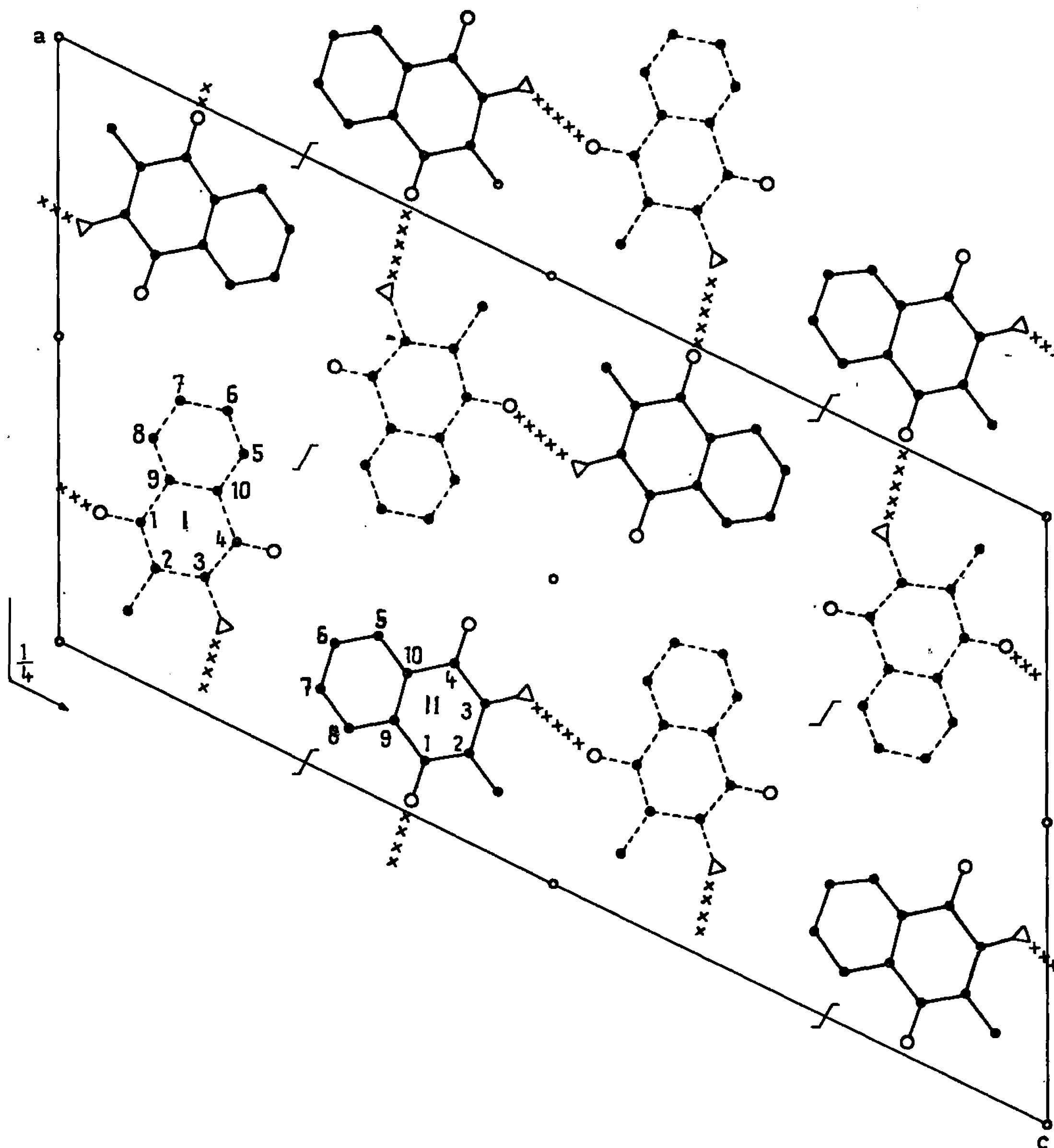
CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la méthyl-2 amino-3 naphtoquinone-1.4.*  
 Note (\*) de MM. **JACQUES GAULTIER** et **CHRISTIAN HAUW**, présentée par  
 M. Jean Wyart.

La méthyl-2 amino-3 naphtoquinone-1.4, de formule chimique  $C_{11}NO_2H$ ,  
 cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 17,06 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 3,91 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 30,95 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta = 116^\circ, \quad V = 1856 \text{ \AA}^3.$$

Densité calculée: 1,34; Nombre de molécules par maille : 8; Groupe de symétrie :  $P 2_1/c$ .



Projection (010) de la structure.



Toutes les mesures d'intensités diffractées ont été effectuées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

Les coordonnées atomiques des deux molécules indépendantes sont les suivantes :

	Molécule I.			Molécule II.		
	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
C (1).....	0,266	0,519	0,085	0,098	0,851	0,370
C (2).....	0,200	0,521	0,102	0,151	0,680	0,416
C (3).....	0,219	0,639	0,147	0,239	0,622	0,431
C (4).....	0,308	0,772	0,180	0,283	0,741	0,401
C (5).....	0,457	0,936	0,190	0,270	0,003	0,324
C (6).....	0,520	0,954	0,172	0,222	0,162	0,280
C (7).....	0,497	0,832	0,124	0,130	0,219	0,265
C (8).....	0,416	0,688	0,096	0,090	0,125	0,293
C (9).....	0,352	0,669	0,114	0,143	0,964	0,340
C (10).....	0,375	0,797	0,161	0,231	0,909	0,354
O (1).....	0,249	0,399	0,044	0,019	0,907	0,356
C (H <sub>3</sub> ).....	0,111	0,378	0,070	0,106	0,552	0,446
N (H <sub>2</sub> ).....	0,160	0,655	0,166	0,291	0,449	0,471
O (4).....	0,322	—0,124	0,220	0,362	0,703	0,416

Le facteur de reliabilité est  $R = 0,17$  pour les 1737 réflexions indépendantes. Le coefficient moyen d'agitation pour l'ensemble des atomes est  $B = 4 \text{ \AA}^2$ .

La projection (010) de la structure met en évidence les liaisons hydrogène telles que  $\text{NH} \dots \text{O}$  qui doivent exister dans le cristal.

Nous poursuivons actuellement l'affinement de la structure.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la longueur du lit de résine et la charge maximale en fer d'une colonne échangeuse d'ions utilisée dans la purification du fer.*  
Note (\*) de M. **VU QUANG KINH**, présentée par M. Georges Chaudron.

La longueur du lit de résine utilisée dans la purification du fer (1) a été calculée à partir d'un chromatogramme. Pour une colonne donnée, il existe une charge en Fe (II) et une longueur maximales compatibles avec la solubilité de Fe (II) en milieu chlorhydrique.

Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué un procédé de purification poussée du fer par échangeur d'ions. Nous traitons ici la détermination de la longueur du lit de résine ainsi que la productivité maximale en fer atteinte pour une colonne utilisée dans cette préparation de fer pur.

Considérons un chromatogramme représentant en fonction du temps, la progression du front d'adsorption de Fe (II) dans un lit de résine (Dowex 1 X 8, 200-400 mesh) lors des trois principales phases de l'opération sur colonne : la fixation, le lavage et l'élution de Fe (II) (*fig. 1*). Si le débit des solutions est constant, la progression du front Fe (II) est représentée par deux segments de droite OI et IK correspondant respectivement aux deux premières phases. La longueur minimale nécessaire du lit de résine est celle pour laquelle Fe (II) commence à être élué par HCl 2M. C'est donc l'ordonnée du point K, intersection du front d'adsorption Fe (II) et celui de l'éluant HCl 2 M.

Soient  $V_1$  le volume de la solution influente de Fe (II) (milieu HCl, 11 M),  $V_2$  le volume de la solution de lavage (HCl, 9 M),  $D$  le débit des solutions considéré sensiblement constant,  $\beta$  la fraction de volume interstitiel,  $E'_1$  et  $E'_2$  les constantes relatives à la progression de Fe (II) lors de la fixation et du lavage [la fixation correspondant à un déplacement frontal,  $E'_1$  dépend de la capacité de la résine et de la concentration en Fe (II) dans la solution influente].

La résolution des équations relatives aux droites OI et AI donne les coordonnées du point I. On en déduit l'équation de la droite IK. L'ordonnée du point d'intersection K s'obtient par la résolution des équations relatives aux droites IK et BK. On a finalement

$$(1) \quad d_K = \frac{1}{A} \left( \frac{V_1 \cdot E'_1}{1 - \beta E'_1} + \frac{V_2 \cdot E'_2}{1 - \beta E'_2} \right).$$

La longueur de la colonne  $d_K$  dépend donc de sa section  $A$ , des volumes de solutions  $V_1$  et  $V_2$  et des constantes  $E'_1$  et  $E'_2$ . La productivité de la colonne est représentée par la quantité de Fe (II) purifié qui est proportionnelle au volume  $V_1$ . La relation (1) montre que pour accroître la productivité, on peut augmenter, soit la section  $A$ , soit la longueur  $d_K$ .



Pourtant, l'augmentation de  $d_K$  ne peut dépasser une certaine valeur, conditionnée par la solubilité du chlorure ferreux en milieu acide.

En effet, nous avons déterminé à la température ambiante, la concentration en Fe (II) dans des solutions saturées de chlorure ferreux en milieu chlorhydrique de différentes molarités. Les résultats montrent que la solubilité de Fe (II) décroît rapidement lorsque la concentration en HCl augmente (*fig. 2*).

L'éluion de Fe (II) se fait avantageusement avec l'acide HCl dilué qui conduit à un éluat riche en Fe (II) et peu acide, convenant bien à

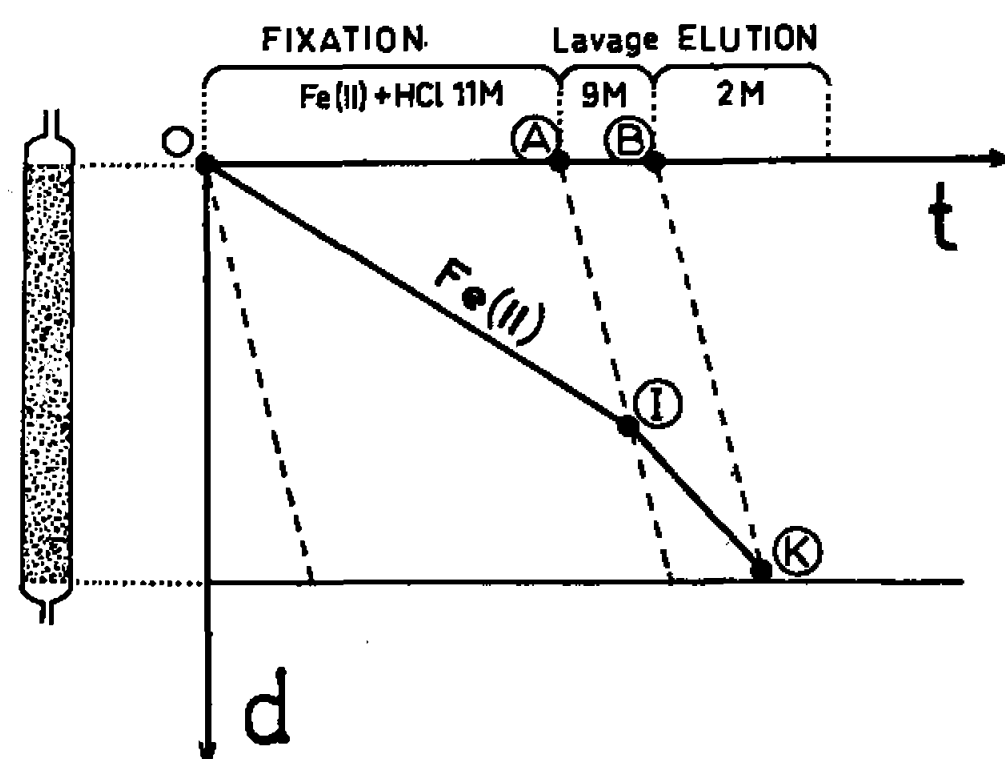


Fig. 1.

Fig. 1. — Progression du front d'adsorption de Fe (II) le long du lit de résine en fonction du temps.

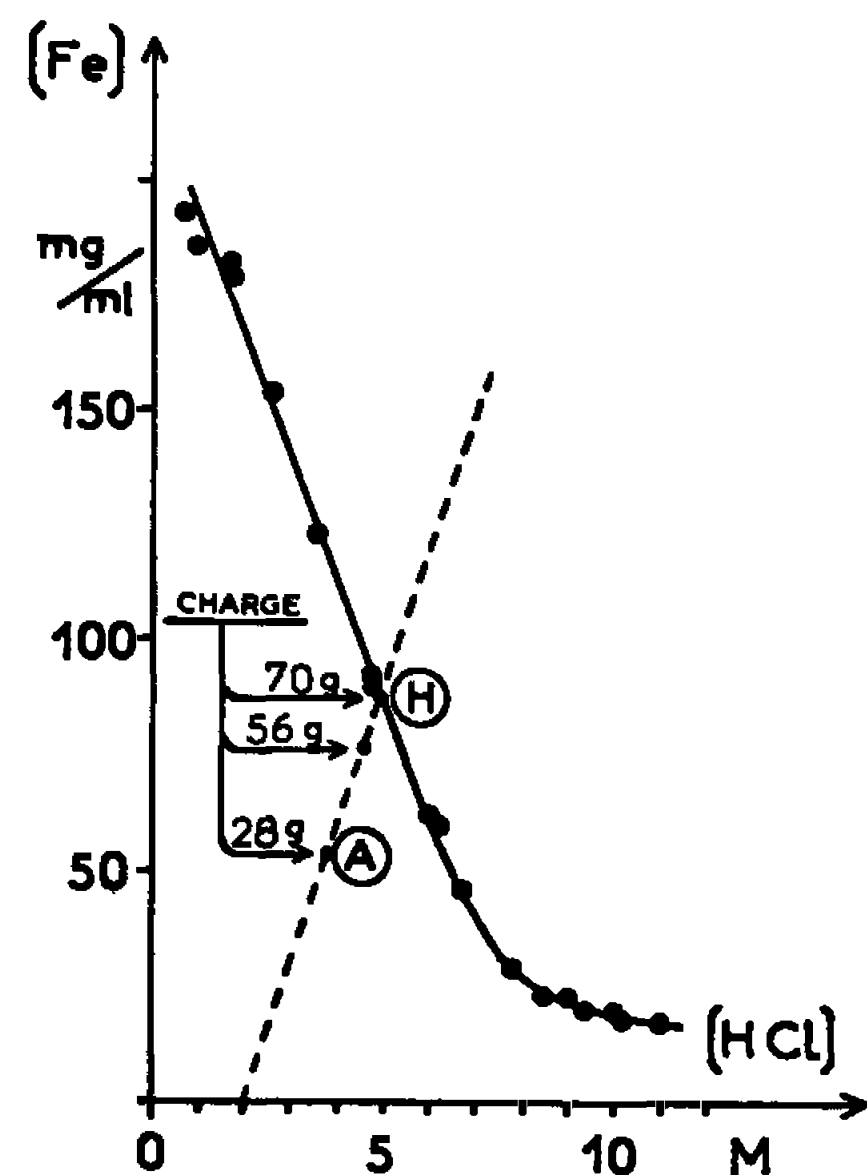


Fig. 2.

Fig. 2. — Variation de la solubilité de Fe (II) en fonction de la concentration en HCl.

l'électrolyse. Cependant, selon les impuretés en présence dans le fer, on est souvent obligé de choisir comme éluant, un acide plus ou moins concentré afin de retenir certaines impuretés dans la résine. Afin d'obtenir une productivité élevée dans la préparation du fer pur, nous cherchons à déterminer la charge maximale en Fe (II), compatible avec la solubilité de cet élément dans l'éluat acide. Pour cela, nous avons étudié l'effet de l'accroissement de la charge en Fe (II) sur les concentrations en Fe (II) et en HCl dans l'éluat.

L'augmentation de la charge  $m$  est directement proportionnelle à celle du volume  $V_1$ . Dans les conditions opératoires identiques, si  $V_2$  est pris proportionnellement à  $V_1$ , la longueur  $d_K$  de la colonne, exprimée par la relation (1), varie donc proportionnellement avec la charge  $m$ . Il en est de même pour le volume interstitiel  $v_i$  et le nombre de plateaux théoriques  $N$  de la colonne.



Soient  $V_{\max}$  le volume d'effluent lorsqu'apparaît le pic d'élu-tion,  $\Delta V$  le volume de l'éluat,  $\lambda$  le coefficient de partage de l'ion élué,  $C_{\max}$  sa concentration maximale au pic d'élu-tion,  $C_{\text{moy}} (= m/\Delta V)$  sa concentration moyenne dans l'éluat. D'après Gluckauf <sup>(2)</sup>, on a des relations suivantes correspondant à une courbe d'élu-tion (fig. 3) :

$$V_{\max} = (1 + \lambda) v_l; \quad C_{\max} = \frac{m}{V_{\max}} \sqrt{\frac{N}{2\pi}}; \quad \Delta V = \frac{4 V_{\max}}{\sqrt{N}}.$$

Si l'on admet que dans nos conditions opératoires où la charge est plus ou moins élevée, ces relations sont valables en première approximation,

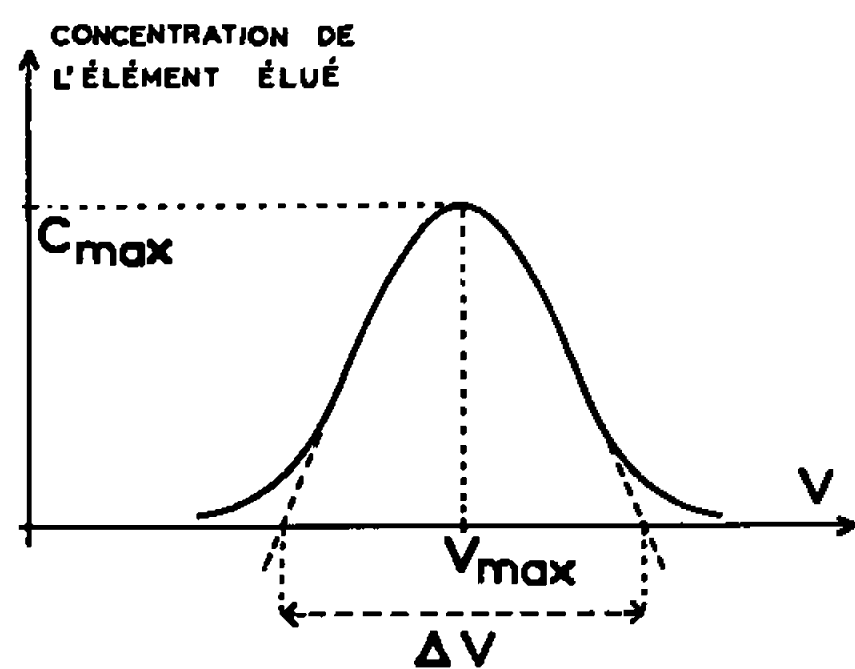


Fig. 3.

Fig. 3. — Courbe d'élu-tion théorique.

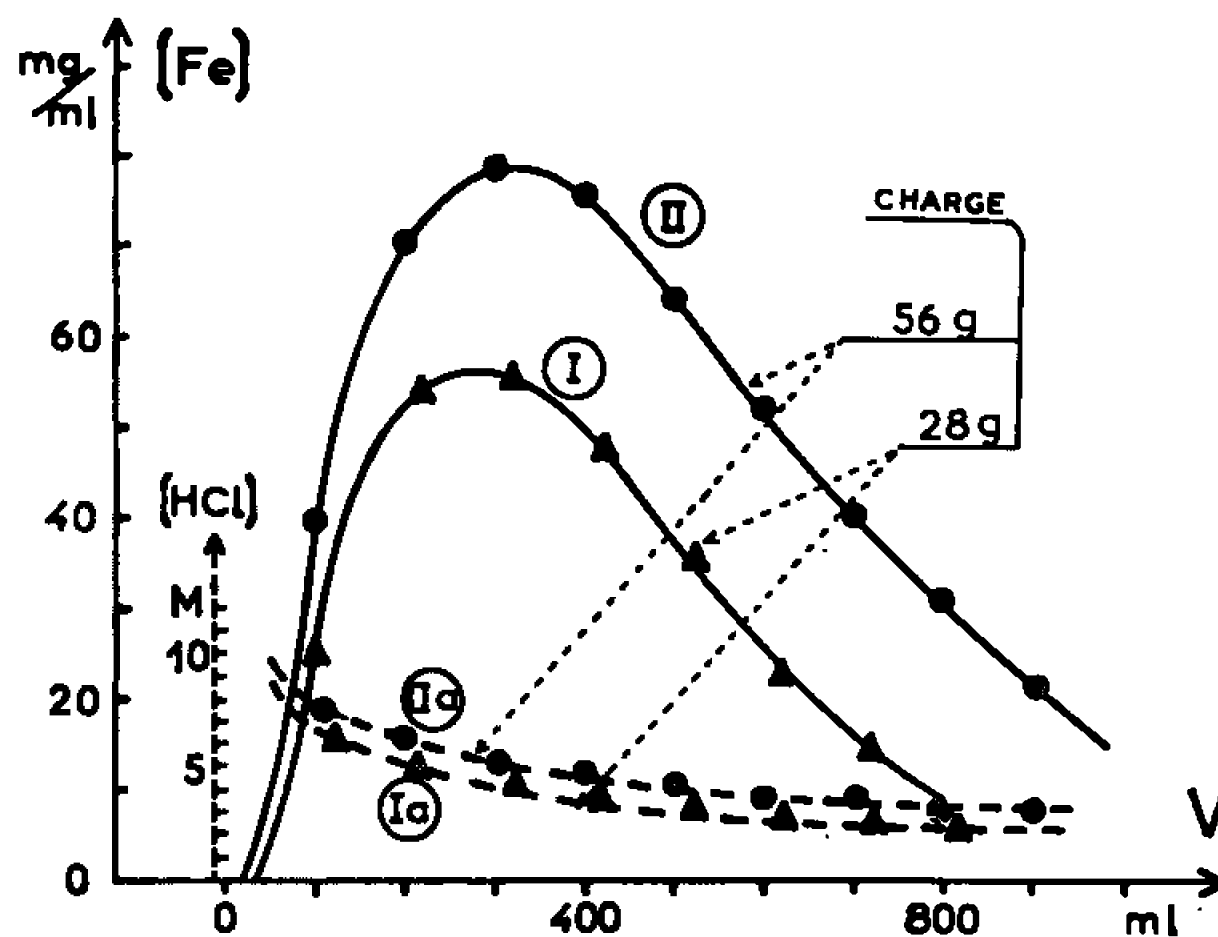


Fig. 4.

Fig. 4.

Courbes I et II : courbes d'élu-tion de Fe (II) relatives respectivement à 28 g et 56 g de Fe (II) de charge.

Courbes Ia et IIa : variation correspondante de la concentration en HCl.

elles montrent que  $V_{\max}$  est proportionnel à  $m$ . Par conséquent,  $\Delta V$ ,  $C_{\max}$  et  $C_{\text{moy}}$  sont proportionnels à  $\sqrt{m}$ .

L'élu-tion de 28 g de Fe (II) par HCl 2M nous donne la courbe d'élu-tion I (fig. 4) dans les conditions opératoires suivantes : colonne de 45 cm de longueur et de 33 cm<sup>2</sup> de section, flux (ou débit spécifique) des solutions de 0,4 ml/cm<sup>2</sup>/mn. Nous y indiquons également la variation correspondante de l'acidité au cours de l'élu-tion (courbe Ia). Cet éluat a une concentration maximale en Fe (II) de 54 mg/ml. Selon le raisonnement précédent, nous pouvons exprimer la concentration en Fe (II) (en mg/ml) dans un éluat résultant d'une charge  $m$  (en g) par la formule

$$(2) \quad [\text{Fe}]_{\max} = 54 \sqrt{\frac{m}{28}}.$$

D'autre part, la concentration moyenne de HCl dans l'éluat est de 3,8 M alors que celle de l'éluant initial n'est que 2 M. L'excès de concentration d'acide, soit 1,8 M, qui provient de la décomposition des complexes anio-



niques chloroferreux, étant proportionnel à  $\sqrt{m}$ , nous pouvons ainsi exprimer la molarité moyenne d'acide dans un éluat relatif à une charge  $m$  par la formule

$$(3) \quad [\text{HCl}]_{\text{moy}} = 2 + 1,8 \sqrt{\frac{m}{28}}.$$

Les courbes II et IIa (*fig. 4*) résultent de l'élution de Fe (II), avec une charge deux fois plus élevée (56 g) et une longueur de colonne plus grande tenant compte du volume  $V_2$  choisi. Nous avons vérifié que les valeurs expérimentales de  $[\text{Fe}]_{\text{max}}$  et de  $[\text{HCl}]_{\text{moy}}$  satisfont, aux erreurs d'expériences près, aux relations (2) et (3). Sur le diagramme de solubilité (*fig. 2*), les équations (2) et (3) représentent une droite (droite AH) qui indique les valeurs des concentrations  $[\text{Fe}]_{\text{max}}$  et  $[\text{HCl}]_{\text{moy}}$  dans les divers éluats provenant des charges différentes. L'éluat relatif à la charge de 28 g de Fe (II) est représenté par le point A ( $[\text{Fe}]_{\text{max}} = 54 \text{ mg/ml}$ ;  $[\text{HCl}]_{\text{moy}} = 3,8 \text{ M}$ ) (*fig. 2*). Ce point se situe au-dessous de la courbe, ce qui montre que la concentration maximale en Fe (II) n'atteint pas encore la limite de solubilité. La charge maximale compatible avec la solubilité de Fe (II) en milieu chlorhydrique est celle qui correspond à l'éluat représenté par le point H, intersection entre cette droite et la courbe de solubilité de Fe (II). Les coordonnées du point H sont les suivantes :  $[\text{Fe}]_{\text{max}} = 86 \text{ mg/ml}$ ;  $[\text{HCl}]_{\text{moy}} = 4,84 \text{ M}$ . Nous en déduisons, d'après les formules (1) et (2), la charge ou la productivité maximale en Fe (II) (en grammes) d'une colonne de section A (en  $\text{cm}^2$ ), dans le cas où l'élution s'effectue avec HCl 2M :

$$(4) \quad m = 28 \left( \frac{86}{54} \right)^2 \frac{A}{33} \simeq 2,15 A.$$

Avec un éluant plus acide, la charge maximale diminue. Nous avons vérifié que des charges dépassant la valeur indiquée par la formule (4) conduisent à la sursaturation en  $\text{FeCl}_2$  dans les fractions de l'éluat qui se trouvent autour du maximum du pic d'élution de Fe (II). Ces fractions donnent, en effet, une précipitation de  $\text{FeCl}_2$  quelque temps après leur sortie de la colonne.

A la charge maximale, correspond une longueur maximale de colonne donnée par la formule (1) (avec  $E'_1 \simeq 0,42$  en milieu HCl 11 M et  $E'_2 = 0,74$  en milieu HCl 9 M). Cette longueur maximale est indépendante de la section de la colonne, mais elle varie avec les conditions opératoires, en particulier  $V_2$ ,  $E'_1$  et  $E'_2$ .

(\*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) VU-QUANG-KINH, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6907.

(2) GLUECKAUF, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 54; *Handbook Anal. Chem.*, Me Graw Hill Book Co., 10, 1963, p. 137-171.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne).



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$ .*

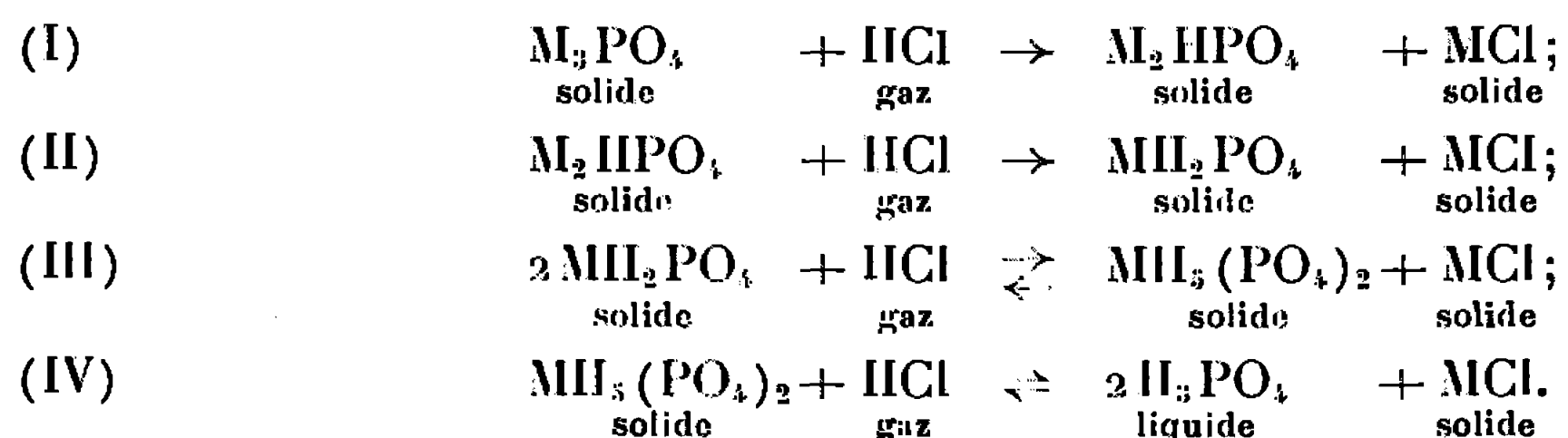
Note (\*) de MM. ALAIN NORBERT et PIERRE SILBER, présentée par M. Georges Champetier.

Les solides  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$  réagissent avec  $\text{HCl}$  en donnant des mélanges de chlorure et de phosphates,  $\text{M}_2\text{HPO}_4$ , puis  $\text{MH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{MH}_5(\text{PO}_4)_2$ , et finalement d'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Dans l'état solide, les phosphates  $\text{M}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  sont inertes au chlorure correspondant alors que les sels  $\text{MH}_5(\text{PO}_4)_2$  réagissent avec libération de gaz  $\text{HCl}$ . De nouveaux modes d'obtention de  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$  et quelques propriétés de ce sel de sodium sont précisés.

Les réactions permettant d'obtenir des orthophosphates « acides » par voie aqueuse sont connues et utilisées depuis fort longtemps, en particulier celles entre chlorure de potassium et solutions aqueuses phosphoriques [(1), (2)]. Mais les réactions entre phosphates solides et gaz chlorhydrique semblent être restées complètement ignorées.

Or, il se trouve que les orthophosphates mono-, di- et trimétalliques de sodium et de potassium réagissent lentement avec ce gaz. Partant du sel trimétallique, la vitesse de la réaction est maximale vers  $75^\circ\text{C}$  et dépend fortement, en plus des facteurs usuels en système hétérogène, des traces d'humidité amenées dans l'enceinte réactionnelle par le gaz ou par le sel mis en œuvre.

L'étude pondérale de cette réaction (moles de gaz fixées par mole de phosphate initial), combinée avec l'analyse radiocristallographique des mélanges de sels formés au cours de la réaction, permet d'envisager les processus suivants :



Les réactions (I), (II) et (III) correspondent à la formation de mélanges pulvérulents, la réaction (IV) à celle d'une masse visqueuse constituée à la limite d'acide orthophosphorique et de chlorure. Avec les sels de potassium, les réactions (I) et (II) se chevauchent partiellement; la réaction (III) peut être isolée. Avec les sels de sodium, les trois premiers stades sont enchevêtrés, mais la transformation totale du phosphate trisodique en un mélange de phosphate hémisodique  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$  et de chlorure peut être réalisée avant que de l'acide phosphorique soit formé.

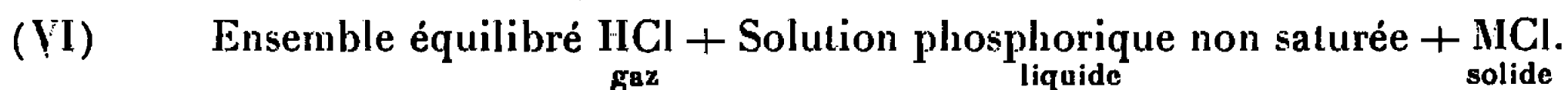
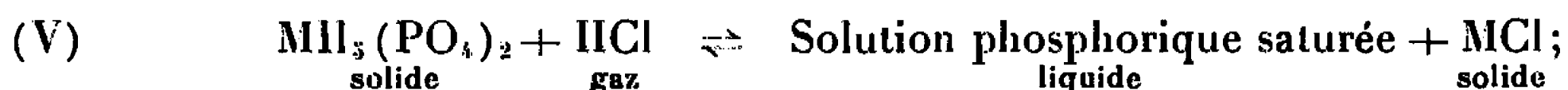
Le comportement thermique des mélanges fournis par les réactions (I), (II) et (III) a été étudié par thermogravimétrie et par calcination isotherme, avec contrôle chimique de la variation de la teneur en chlorure de l'en-



semble solide et identification par les rayons X des phases présentes. Cette étude révèle que les orthophosphates mono- et dimétalliques, de sodium et de potassium, sont inertes au chlorure correspondant aux températures où ils ne subissent pas de décomposition propre; leur condensation avec perte d'eau s'effectue alors comme en absence de chlorure. Il apparaît, par contre, que les phosphates  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$  réagissent avec le chlorure correspondant dans l'état solide avec dégagement de gaz chlorhydrique et formation d'orthophosphate monométallique. Cette réaction entre solides est lente; elle peut être rendue totale, par exemple par calcination jusqu'à poids constant à  $120^\circ\text{C}$  d'un mélange des deux sels en question pris dans les proportions requises et dans un état de division suffisant. La réaction (III) est donc réversible.

En vase clos, un ensemble tel que celui représenté par la relation (III) devrait posséder une tension de gaz chlorhydrique fixe à une température donnée. Si l'on met en œuvre les deux sels du membre de droite, des tensions de vapeur sont effectivement développées en vase clos, mesurables entre  $80$  et  $130^\circ\text{C}$  dans le cas du sodium, et entre  $90$  et  $125^\circ\text{C}$  dans le cas du potassium. Mais à ces températures, qui restent inférieures à celles de fusion non congruente des phosphates hémimétalliques, la décomposition de ces derniers avec production de vapeur d'eau est déjà commencée sous vide. Comme, de plus, la réaction entre les sels solides est lente, des états d'équilibre définis ne sont vraisemblablement pas atteints dans ces conditions.

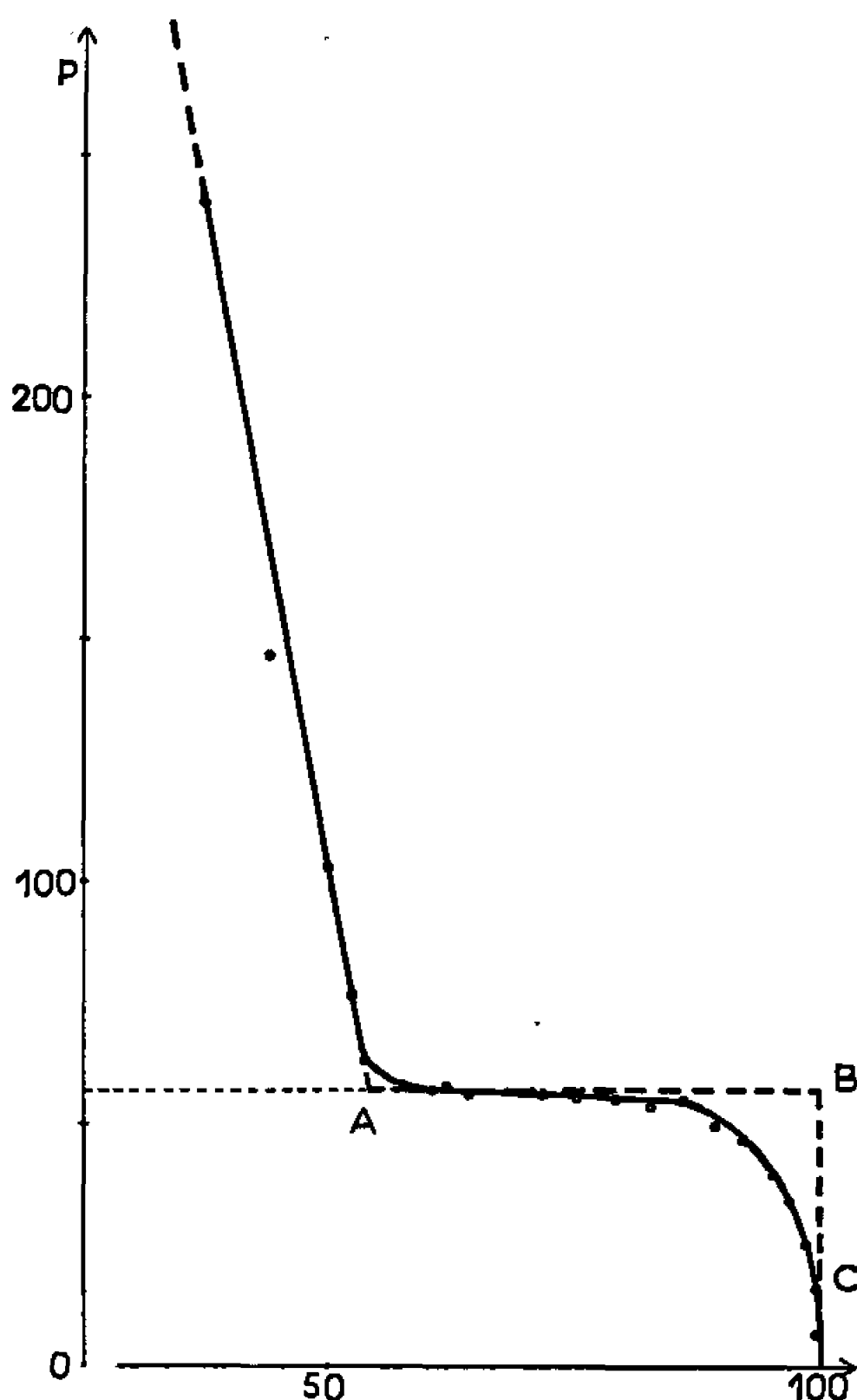
La réaction (IV) est réversible. En fait, elle schématise deux étapes :



En effet, le phosphate hémimétallique, de sodium ou de potassium, est soluble dans l'acide orthophosphorique, et sa solubilité s'élève avec la température; la solubilité du chlorure y est très faible, celle du gaz chlorhydrique est négligeable. Le système se représente donc par (V) ou (VI) suivant que la solution phosphorique est saturée en présence d'un excès de solide  $\text{MH}_2(\text{PO}_4)_2$ , ou bien non saturée. Une étude tensiométrique en vase clos, pression de gaz HCl en fonction de la composition de l'ensemble condensé auquel on soutire progressivement du gaz par pompage, différencie les deux étapes. Lorsque le système correspond à la relation (V), une tension déterminée et constante s'établit à chaque température car la composition de la solution phosphorique est fixe (saturation), mais cette composition varie avec la température et reste indéterminée dans nos conditions expérimentales. Lorsque le système correspond à l'ensemble (VI), les tensions de gaz chlorhydrique varient, à chaque température, avec la composition de la solution phosphorique. Ainsi à  $80^\circ\text{C}$ , partant d'un ensemble correspondant à  $1 \text{ H}_2\text{PO}_4 + 1 \text{ KCl}$  mis sous vide, et évacuant



du gaz chlorhydrique de l'enceinte après chaque mesure de pression, la tension d'équilibre décroît tout d'abord rapidement [ensemble (VI)], puis se fixe sensiblement à 57 mm de mercure [système (V)], et enfin s'annule assez brutalement lorsque la réaction est terminée (*figure*). Il est permis de penser que l'allure idéale de l'isotherme de la figure peut correspondre aux tirets ABC. Car, au cours d'une telle étude, le sel hémimétallique cristallise à la surface de la solution phosphorique, et la visco-



Isotherme 80°C. Pression de gaz  $\text{HCl}$   $p$  en fonction de la composition du mélange condensé exprimée en pour-cent de phosphate hémipotassique formé à partir du mélange initial  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KCl}$ .

sité de cette dernière est très élevée, ce qui rend l'homogénéisation de l'ensemble malaisée.

Les réactions (I) à (III) de gauche à droite, ainsi que la réaction (IV) de droite à gauche, constituent de nouveaux modes d'obtention des sels hémimétalliques  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ . La préparation par voie aqueuse et quelques propriétés de ce sel de potassium ont déjà fait l'objet d'une Note <sup>(3)</sup>. Nous avons aussi préparé le sel de sodium par la même méthode. Contrairement à ce qui était admis, ce sel est très peu hygroscopique, à la condition toutefois d'être exempt d'acide phosphorique libre. A l'atmosphère, il est pratiquement stable jusqu'à 131°C où intervient sa décomposition par fusion. Solide, il commence à se décomposer avec



émission de vapeur d'eau vers  $105^{\circ}\text{C}$  en atmosphère sèche, et au-dessus de  $65^{\circ}\text{C}$  sous vide. Le diagramme Debye-Scherrer que nous lui attribuons diffère de celui proposé par Corbridge et Troman <sup>(4)</sup>. Voici les distances interréticulaires (en angströms) et les intensités relatives des raies importantes qui caractérisent ce sel (diffractomètre à compteur avec rayonnement monochromatique  $K_{\alpha}$  du cuivre) :

5,01 (20); 4,415 (95); 4,300 (25); 4,235 (30); 3,845 (25); 3,550 (75); 3,495 (100); 3,365 (25); 3,285 (20); 3,265 (65); 3,120 (65); 2,875 (30); 2,774 (17); 2,582 (30); 2,520 (35); 2,473 (35); 2,356 (35); 1,9270 (20); 1,7925 (20); 1,7540 (25); 1,6880 (20); 1,5520 (20); 1,4870 (20).

Les précautions prises pour l'établissement de ces données et les fluctuations de l'intensité relative de raies importantes qu'on peut constater d'un échantillon à l'autre seront discutées ailleurs <sup>(5)</sup>.

Signalons que le diagramme de poudre attribué par Hanawalt <sup>(6)</sup> à l'orthophosphate tripotassique anhydre est, en réalité, celui du trihydrate  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Nous caractérisons le sel anhydre par les raies principales suivantes : 2,96 (15); 2,86 (100); 2,81 (20); 2,70 (15); 2,540 (20); 2,485 (15); 2,395 (15); 2,335 (20); 2,325 (20); 2,030 (30); 1,965 (15).

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) *Gmelins Handb. anorg. Chem., Kalium*, 22, 1938, p. 984.

(2) PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 2, 1963, p. 495.

(3) SILBER et NORBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4023.

(4) CORBRIDGE et TROMAN, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1006.

(5) NORBERT, *Revue de Chimie minérale*, 3, 1966 (à paraître).

(6) HANAWALT, *Ind. Eng. Chem.*, 10, 1938, p. 457.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences,  
chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique sur les systèmes constitués par  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et différents sulfates alcalins.* Note (\*) de MM. JEAN BERNARD et PIERRE COUCHOT, présentée par M. Georges Champetier.

Par chauffage à  $540^\circ\text{C}$  de quantités équimoléculaires de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et de différents sulfates alcalins, nous avons pu mettre en évidence des composés du type  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  dont nous avons identifié les systèmes cristallins et déterminé les paramètres. Nous avons ensuite étudié, en utilisant la même technique, les systèmes ternaires renfermant deux métaux alcalins et répondant à la composition globale  $(\text{Cs}_x\text{M}_{1-x})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  et défini les domaines de miscibilité correspondants lorsque  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ .

A notre connaissance, la préparation de composés du type  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$  a été faite jusqu'à présent : par déshydratation de l'alun correspondant [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]; par précipitation à partir d'une solution de  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$  et  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$  à l'aide de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (<sup>2</sup>); par réaction solide-solide à température convenable entre  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$  et  $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$  (<sup>3</sup>).

Nous avons appliqué systématiquement cette dernière méthode en utilisant comme produits de départ, différents sulfates alcalins,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Les produits, finement pulvérisés, sont pesés en quantités stœchiométriques, intimement mélangés, et comprimés sous une pression d'environ  $15 \text{ t/cm}^2$ .

Ils sont ensuite maintenus durant 24 h à  $540^\circ\text{C}$  dans des ampoules scellées sous vide, puis trempés à  $0^\circ\text{C}$ . Les diagrammes de poudre de rayons X ont été obtenus avec la raie  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre, sélectionnée par un monochromateur à lame cristalline courbe et enregistrement sur film. L'intensité des raies est estimée visuellement.

Les essais, faits dans ces conditions, avec  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  et différents sulfates alcalins n'ont pas permis d'obtenir un changement de phase sensible à l'analyse radiocristallographique. Par contre, avec  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , nous avons obtenu des phases nouvelles.

Nous étudierons successivement :

1<sup>o</sup> les systèmes du type  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ;

2<sup>o</sup> les systèmes « mixtes » du type  $(\text{Cs}_x\text{M}_{1-x})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ .

1. SYSTÈME  $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . — *a. Système  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .* — R. C. Corey (<sup>3</sup>) a déjà obtenu par ce même procédé  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ . On connaît, d'autre part, une variété naturelle de ce corps, la yavapaiite, dont l'étude radiocristallographique a été faite par Hutton et Osborne (<sup>4</sup>). D'après ces auteurs, ce produit cristallise dans le système monoclinique; la maille est définie par les paramètres suivants :

$$a_0 = 8,12, \quad b_0 = 5,14, \quad c_0 = 7,82, \quad \beta = 94^\circ 24'.$$



Les produits que nous avons préparés, soit par synthèse thermique directe, soit par déshydratation à 300°C donnent des diagrammes de diffraction sensiblement identiques à ceux de la variété naturelle. La moyenne des mesures de densité conduit à  $d = 2,898$ . Le nombre de molécules par maille est donc :  $n = 1,98 \simeq 2$ .

*b. Système  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .* — Le chauffage à 540°C de ces deux phases en quantité stœchiométrique conduit effectivement à une phase nouvelle, jaune pâle, déjà décrite par R. C. Corey (<sup>3</sup>). Afin d'indexer les raies de diffraction, nous avons admis que  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  était isotype de  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2$ , étudiés par Mario Cola (<sup>2</sup>), et qui cristallisent dans le système orthorhombique. La méthode de Hesse Lipson (<sup>5</sup>) permet alors d'indexer les raies, puis de calculer les paramètres de la maille. On trouve

$$a_0 = 5,49, \quad b_0 = 12,49, \quad c_0 = 8,65, \quad \beta \simeq 90^\circ.$$

Les valeurs de  $d$  « calculées » figurant dans le tableau I ont été déterminées à partir de ces constantes. La coïncidence avec les valeurs de  $d$  « observées » est satisfaisante et justifie l'hypothèse faite. La moyenne des mesures de densité donne :  $d = 3,024$  et correspond à un nombre de molécules par maille égal à  $3,98 \simeq 4$ .

TABLEAU I.

$d$ « observées » (Å).	Intensité relative.	$h$ $k$ $l$ .	$d$ « calculées » (Å).
7,13.....	5	0 1 1	7,11
4,34.....	1	{ 1 1 1 0 0 2	{ 4,34 4,32
4,07... ..	3	0 1 2	4,08
3,74.....	10	0 3 1	3,75
3,67.....	3	?	
3,54.....	1	0 2 2	3,55
3,44.....	9	1 0 2	3,40
2,78.....	7	0 1 3	2,81
2,72.....	6	{ 2 0 0 1 4 0	{ 2,74 2,71
2,57.....	5	{ 2 1 1 1 4 1 1 0 3	{ 2,56 2,59 2,55
2,37.....	7	{ 0 3 3 1 2 3	{ 2,37 2,36
2,16.....	< 1	{ 0 0 4 0 5 2 1 3 3	{ 2,16 2,16 2,17
2,11.....	1	0 6 0	2,08



Il est intéressant de comparer les valeurs de  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  pour les trois corps :

NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :	$a_0 = 5,38$ ,	$b_0 = 12,35$ ,	$c_0 = 8,46$ ,	$n = 4$ ;
NaCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :	$a_0 = 5,42$ ,	$b_0 = 12,42$ ,	$c_0 = 8,56$ ,	$n = 4$ ;
NaFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :	$a_0 = 5,49$ ,	$b_0 = 12,49$ ,	$c_0 = 8,65$ ,	$n = 4$ ;

On voit que chaque paramètre  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  croît lorsque le rayon ionique de  $M^{+++}$  augmente.

c. *Systèmes* Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. — A notre connaissance, aucun de ces systèmes n'a été étudié jusqu'à présent. Pour chacun d'eux, nous avons obtenu une phase nouvelle, rose, dont les distances interréticulaires, reportées dans le tableau II sont sensiblement les mêmes que pour les produits obtenus par déshydratation à 250°C des aluns correspondants.

Dans les deux cas la maille est hexagonale, et la détermination des distances interréticulaires « calculées » a été faite à partir de :

$$\begin{aligned} a_0 &= 4,840, & c_0 &= 8,294 & \text{pour RbFe(SO}_4)_2; \\ a_0 &= 4,887, & c_0 &= 8,805 & \text{pour CsFe(SO}_4)_2. \end{aligned}$$

Pour RbFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : densité, 3,279;  $n = 0,996 \simeq 1$ .

Pour CsFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : densité, 3,500;  $n = 1,005 \simeq 1$ .

TABLEAU II.

RbFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .				CsFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .			
$d$ obs. (Å).	Int. relative.	$h$ $k$ $l$ .	$d$ calc. (Å).	$d$ obs. (Å).	Int. relative.	$h$ $k$ $l$ .	$d$ calc. (Å).
8,268...	1	0 0 1	8,294	4,403...	3	0 0 2	4,403
4,192...	7	1 0 0	4,192	4,232...	9	1 0 0	4,228
4,148...	1	0 0 2	4,148	3,815...	9	1 0 1	3,813
3,734...	8	1 0 1	3,741	3,052...	10	1 0 2	3,048
2,950...	10	1 0 2	2,948	2,935...	2	0 0 3	2,935
2,764...	3	0 0 3	2,765	2,444...	7	1 1 0	2,445
2,420...	8	1 1 0	2,420	2,411...	1	1 0 3	2,409
2,327...	4	{ 1 1 1 1 0 3	{ 2,322 2,308	2,355...	3	1 1 1	2,358
2,096...	6	{ 1 1 2 2 0 0	{ 2,090 2,095	2,136...	4	1 1 2	2,139
2,037...	1	2 0 1	2,032	2,116...	1	2 0 0	2,115
1,873...	7	2 0 2	1,870	2,057...	2	2 0 1	2,063
1,863...	7	1 0 4	1,862	1,953...	4	1 0 4	1,957
				1,907...	5	2 0 2	1,913
				1,878...	1	1 1 3	1,883

2. SYSTÈMES « MIXTES » DU TYPE (Cs<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Les corps de départ sont pris dans les proportions suivantes :

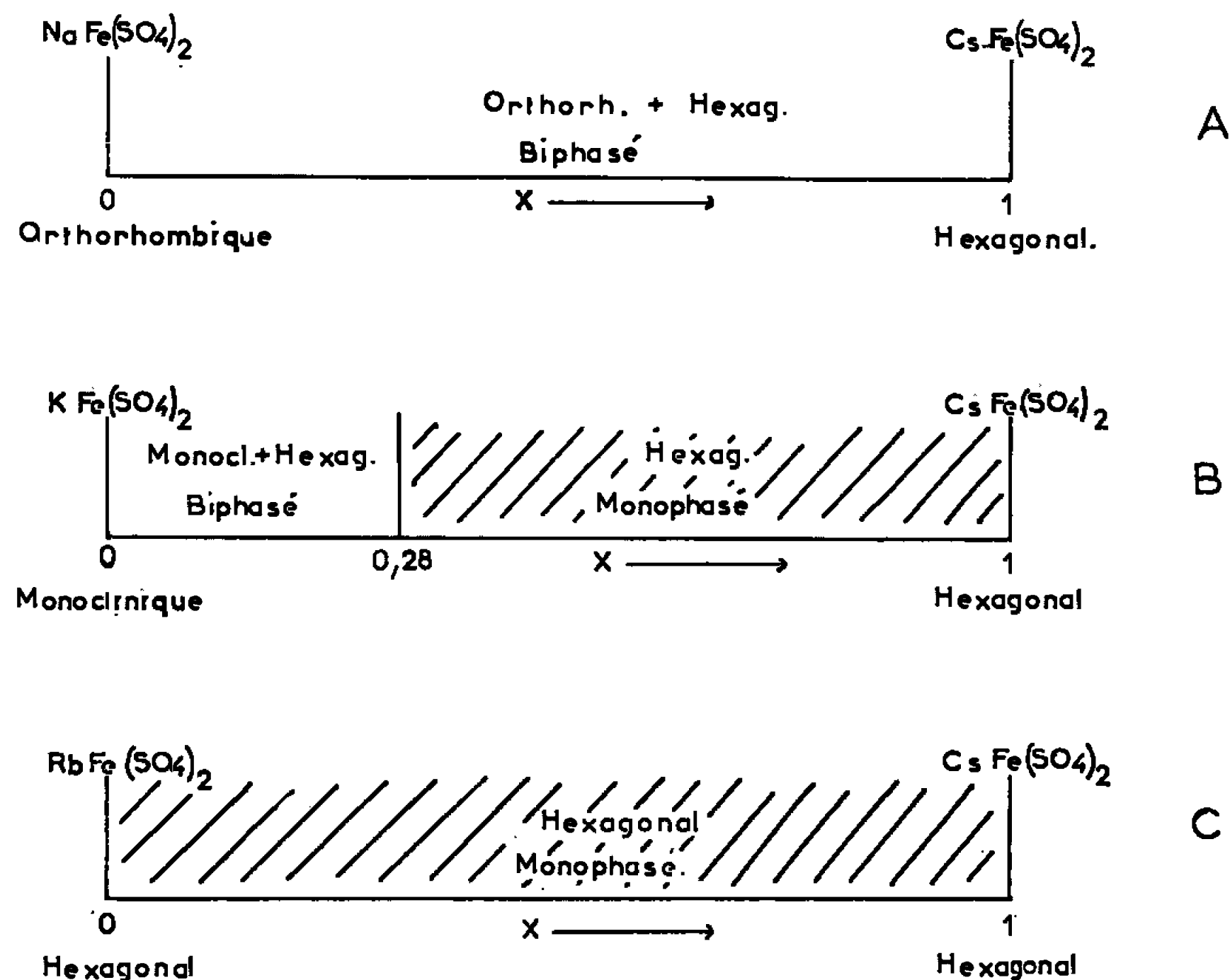
$x$  mole de Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $1-x$  mole de M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1 mole de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Les traitements thermiques sont les mêmes que précédemment. Le choix du césium comme élément alcalin fixe est, dans une large mesure, arbi-



traire. Nous l'avons choisi, parce qu'il est parmi les éléments alcalins envisagés ici, celui dont le rayon ionique est le plus grand. Les trois schémas ci-dessous (*figure*) résument les résultats des études radiocristallographiques.

Le schéma A n'appelle aucun commentaire. Quel que soit  $x$ , on observe toujours deux phases constituées par  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2$  purs.



Dans le deuxième cas (schéma B), les paramètres de la phase hexagonale sont :  $a_0 = 4,826$ ,  $c_0 = 8,281$  pour  $x$  variant de 0 à 0,28. L'un et l'autre augmentent ensuite progressivement et atteignent, pour  $x = 1$ , les paramètres de  $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2$  ( $a_0 = 4,887$ ,  $c_0 = 8,805$ ). La phase monoclinique est toujours constituée par  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  pur. Dans le troisième cas (schéma C), le paramètre  $c_0$  de la phase hexagonale semble varier suivant la loi de Vegard. Le paramètre  $a_0$  ne semble pas suivre cette même loi. L'anomalie observée est positive. Les relations qui donnent les valeurs (en Å) de  $a_0$  et de  $c_0$  en fonction de  $x$  sont :

$$a_0 = -3,162 \cdot 10^{-2} x^2 + 7,849 \cdot 10^{-2} x + 4,840,$$

$$c_0 = 5,073 \cdot 10^{-1} x + 8,30.$$

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) VEGARD et MAURSTAD, *Z. Krist.*, 69, 1928, p. 519-532.

(<sup>2</sup>) MARIO COLA, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1960, p. 2210-2218.

(<sup>3</sup>) R. C. COREY et S. S. SIDHU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1490-1491.

(<sup>4</sup>) HUTTON et OSBORNE, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 1105-1114.

(<sup>5</sup>) HESSE LIPSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43-45.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,  
32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation, la structure et les propriétés des complexes de Reformatsky*. Note (\*) de M. MARCEL GAUDEMAR et Mme JACQUELINE CURÉ, présentée par M. Georges Champetier.

Les complexes de Reformatsky peuvent être préparés avec d'excellents rendements par action, dans le méthylal, du zinc sur les esters  $\alpha$ -bromés, à condition que ceux-ci soient primaires ou tertiaires. Ces complexes sont utilisables en synthèse, mais ils se montrent beaucoup moins réactifs que les zinciques  $\alpha$ -non saturés issus des bromures propargyliques ou allyliques. L'étude infrarouge a été abordée, mais nos premiers résultats ne permettent pas encore de conclure.

Depuis sa découverte en 1887 la réaction de Reformatsky a donné lieu à de très larges développements; mais il est par contre curieux de constater le nombre très limité de références relatives à l'organométallique intermédiaire et à son utilisation ultérieure. Il nous paraît pourtant évident que la condensation classique d'un dérivé carbonylé avec un ester  $\alpha$ -bromé en présence de zinc devrait être nettement améliorée par la décomposition de la méthode en ses deux phases fondamentales: préparation préalable de l'organozincique, puis condensation, suivant la classique synthèse organomagnésienne.

Cette possibilité n'avait pas échappé à l'attention de Reformatsky lui-même, puisque dès 1908 il chargea Zeltner de poursuivre des recherches dans ce sens. Malheureusement Zeltner ne put obtenir les hydroxyesters attendus.

Le mérite revient à Siegel et Keckeis <sup>(1)</sup> d'avoir les premiers, en 1953, décrit un organozincique dérivant du bromacétate d'éthyle. Ce réactif et ses analogues ont reçu depuis le nom de « complexes de Reformatsky ». Siegel et Keckeis attaquent le zinc par le bromacétate d'éthyle dans un mélange éther-benzène, puis ils éprouvent la valeur de leur procédé en condensant la benzophénone; le rendement est moyen, 50 % par rapport à la cétone et 60 % par rapport au bromoester. La méthode est ensuite appliquée à divers acétates de monoquinols.

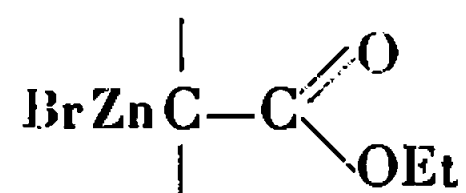
Grob et Brenneisen reprennent la technique précédente avec quelques modifications et ils opposent à l'organozincique du bromacétate d'éthyle plusieurs aminocétones, mais ils n'améliorent pas le rendement en organométallique car ils prennent soin de ne condenser que 50 % de la quantité théorique du dérivé carbonylé.

Plus récemment l'un de nous <sup>(2)</sup> a signalé la possibilité de préparer dans le tétrahydrofurane un zincique dérivant du bromacétate d'éthyle, mais avec un faible rendement il est vrai.

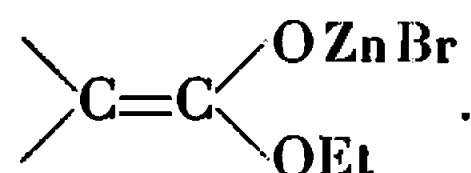
La dernière référence, à notre connaissance, concerne les travaux de Vaughan et coll. <sup>(3)</sup> qui opposent le zinc, toujours dans le mélange éther-benzène, à l' $\alpha$ -bromo-isobutyrate d'éthyle. Le rendement mesuré par titration à la fluorénone est de 70 %. Une réaction de dimérisation rela-



tivement importante (30 %) a lieu. Le but de ce travail est la détermination de la structure des complexes de Reformatsky : structure type Grignard :

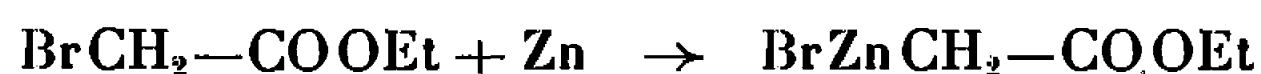


ou type Ivanov :



Or nous étions précisément en train de travailler sur ce sujet lorsque nous avons eu connaissance du mémoire de Vaughan, ce qui nous incite à publier nos premiers résultats, malheureusement très incomplets.

Le premier problème à dégager est le choix du milieu car l'analyse infrarouge sera d'autant plus précise que l'organométallique aura été préparé sans réaction parasite. Après de multiples essais conduits avec les solvants usuels ou des mélanges, nous avons constaté que dans le méthylal anhydre la réaction



est rigoureusement stœchiométrique. Après hydrolyse et traitements usuels, on obtient l'acétate d'éthyle avec un rendement de 80 %, sans queue de distillation. Il est donc possible d'admettre un rendement presque quantitatif en organométallique. En effet une petite quantité d'ester est évidemment perdue au cours des traitements; de plus, la consommation du métal en quantité théorique et l'absence de queue signifient que la réaction de Wurtz est inexistante et que dans nos conditions opératoires le métallique ne réagit pratiquement pas sur lui-même.

Cet organozincique est un excellent agent de synthèse des  $\beta$ -hydroxy-esters, les rendements observés étant supérieurs à ceux de la littérature. Voici l'ensemble de nos résultats relatifs à la préparation de

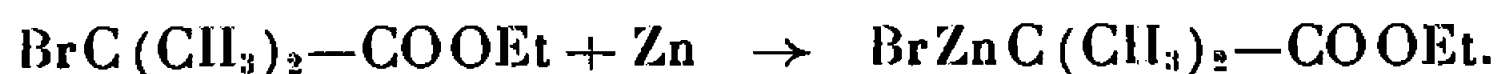
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{COH}-\text{CH}_2-\text{COOEt} \\ \diagdown \\ \text{R}_1 \end{array}$			
R et R <sub>1</sub> .		Rapport dérivé C=O bromacétate (%).	Rdt (%).		É (°C/mm Hg).
			Dérivé C=O.	Broma- cétate.	Trouvé. Littérature.
R = CH <sub>3</sub> .....	}	80	57	45	81-82/ <sub>20</sub> 74/ <sub>11</sub> (5)
R <sub>1</sub> = H.....					
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	}	70	80	56	97-99/ <sub>13</sub> 95-98/ <sub>12</sub> (6)
R <sub>1</sub> = H.....		100	62	62	
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	}	80	72	59	121-123/ <sub>0,5</sub> 151-154/ <sub>11</sub> (7)
R <sub>1</sub> = H.....					
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	}	80	87	69	102-104/ <sub>0,5</sub> 146-147/ <sub>15</sub> (8)
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> .....					
				F (°C).	
				Trouvé.	Littérature.
R = R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	70	78	62	86	87 (9)



Les analyses et les spectres infrarouges sont corrects.

Le zincique du bromacétate d'éthyle paraît beaucoup moins réactif que les zinciques propargyliques ou allyliques. En effet, il réagit bien sur les dérivés carbonylés, comme nous venons de le voir, et sur le chlorure mercurique pour conduire à  $\text{ClHgCH}_2\text{—COOEt}$  (structure confirmée par spectrographie infrarouge), mais il ne semble pas se condenser avec le gaz carbonique, les nitriles, les anhydrides ou les sels de sodium d'acides organiques et avec le bromure de propargyle.

Nous avons commencé la généralisation. L' $\alpha$ -bromo-isobutyrate d'éthyle attaque convenablement le zinc au sein du méthylal anhydre suivant le schéma



Il y a consommation de la quantité théorique de zinc, ce qui exclut une réaction de Wurtz. Après hydrolyse et traitements usuels on recueille 72 % d'isobutyrate d'éthyle et des queues de distillation qui représentent 10 % de la masse réactionnelle, le reste étant perdu dans les têtes et au cours des traitements. La réaction du métallique sur lui-même est donc assez limitée, mais de toute façon elle n'est pas gênante pour l'analyse infrarouge car, au sein du méthylal, le métallique précipite. Il est donc facile de le purifier, puis de le dissoudre dans un solvant approprié au moment de l'enregistrement du spectre.

Notre méthode s'applique beaucoup moins bien à l' $\alpha$ -bromopropionate d'éthyle. Il y a bien consommation de la quantité théorique du métal, ce qui exclut une réaction de Wurtz, mais après hydrolyse on n'obtient que 24 % du propionate d'éthyle attendu, les queues de distillation étant alors très importantes.

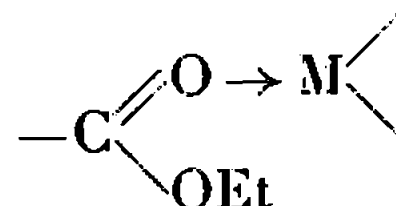
En ce qui concerne l'analyse infrarouge, Vaughan et ses collaborateurs, dans le cas du zincique dérivant de l' $\alpha$ -bromo-isobutyrate d'éthyle au sein du mélange éther-benzène donnent les résultats suivants : une absorption assez faible vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  attribuée au bromoester restant et une bande forte vers  $1525\text{ cm}^{-1}$ , le spectre étant enregistré à partir d'une solution d'organozincique dans le mélange précédent. Les auteurs concluent donc à une structure chélatée analogue à celle de l'acétylacé-tonate de zinc, ce dernier absorbant fortement vers  $1525\text{ cm}^{-1}$ .

Il est possible que la structure réelle de l'organozincique soit celle proposée par Vaughan, mais nous pensons que ce dernier simplifie le problème à l'extrême. Il existe en effet une méthode sûre permettant de détecter les bandes infrarouges caractéristiques d'un organométallique en solution : elle consiste à faire deux enregistrements, l'un avant, l'autre après condensation avec un réactif antagoniste, puis à repérer les fréquences présentes sur le premier diagramme et absentes sur le second. Dans ces conditions nous pointons quatre bandes importantes caractéristiques du



zincique de l' $\alpha$ -bromo-isobutyrate d'éthyle en solution dans le T. H. F. <sup>(10)</sup> : 1535, 1550, 1585 et 1735  $\text{cm}^{-1}$ , la fréquence 1535  $\text{cm}^{-1}$  devant correspondre à la 1525  $\text{cm}^{-1}$  signalée par Vaughan, au changement de solvation près.

Dans le cas du zincique issu du bromacétate d'éthyle dans le méthylal, les valeurs trouvées sont les suivantes : 1555, 1565, 1600 et 1740  $\text{cm}^{-1}$ . On voit donc que le problème se complique considérablement et que les fréquences 1735-1740  $\text{cm}^{-1}$  ne peuvent être négligées. De plus, dans les complexes du type



où M est un métal, la fréquence C=O est très fortement abaissée. On peut donc penser à la structure proposée par Vaughan, ou bien à des structures type Grignard dans lesquelles la fréquence C=O serait abaissée du fait de la solvation, par l'oxygène, du zinc de la même molécule ou d'une voisine, ou encore à une structure type Ivanov dans laquelle il ne serait pas étonnant de trouver la fréquence  $\text{CH}_2=\text{CH}$  vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Nos propres recherches ne nous permettent pas encore de faire un choix.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) A. SIEGEL et H. KECKEIS, *Monatsh*, 84, 1953, p. 1953.

(2) C. A. GROB et P. BRENNEISEN, *Helv. Chem. Acta*, 41, 1958, p. 1184.

(3) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.

(4) W. R. VAUGHAN, S. C. BERNSTEIN et M. E. LORBER, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1790.

(5) FAILLEBIN, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1118.

(6) ADIKCS et ANDRESEN, A., 555, 1944, p. 46.

(7) HAUSER et BRESLOW, *Org. Syn.*, 21, 1941, p. 51.

(8) LINDENBAUM, *Ber.*, 50, p. 1271.

(9) R. et B., *Ber.*, 40, p. 4538.

(10) Il s'agit de mesures grossières, à quelques  $\text{cm}^{-1}$  près; un travail plus précis est en cours sur un Perkin-Elmer modèle 225.

(Faculté des Sciences,  
Laboratoire de Synthèse Organométallique,  
Bâtiment F, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la composition des organocadmiens*. Note (\*) de MM. LIONEL LE GUILLY et FRANK TATIBOUËT, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des solutions d'organocadmiens a permis d'isoler, à l'état cristallisé, un composé dont la réactivité est analogue à celle des solutions d'organocadmiens.

Les organocadmiens *in situ* 1/2 sont préparés par action d'un halogénure de cadmium sur un organomagnésien.

On écrit habituellement la réaction



sans que ce mode d'écriture ait la prétention de représenter la véritable réaction.

On sait, par ailleurs, préparer l'organocadmien symétrique  $\text{R}_2\text{Cd}$  par distillation à partir de l'organocadmien *in situ*.

L'attention des chercheurs s'est portée, depuis un certain temps, sur la structure de l'organocadmien préparé comme indiqué plus haut (1), par action d'un halogénure de cadmium sur une solution d'organomagnésien.

Des efforts ont été faits pour essayer de reconstituer, à partir de  $\text{R}_2\text{Cd}$  et d'un halogénure de magnésium le cadmien *in situ* 1/2.

En particulier, Kotchekoff a annoncé avoir obtenu un organocadmien de structure  $\text{RCdX}$ .

Nous avons cherché, au contraire, à étudier directement les constituants du cadmien *in situ*. Dans la préparation du cadmien, on fait réagir deux molécules de  $\text{RMgX}$  sur une molécule de  $\text{X}_2\text{Cd}$ .

Nous avons constaté qu'en rajoutant une molécule de  $\text{CdBr}_2$  à un cadmien *in situ* 1/2, soit au total une molécule de  $\text{RMgX}$  pour une molécule de  $\text{CdX}_2$ , on obtenait une dissolution complète de  $\text{CdBr}_2$  après une agitation énergique pendant une durée allant de 1 à 4 h, suivant la nature du radical organique.

La solution ainsi obtenue est désignée par la vocable organocadmien *in situ* 1/1. Le refroidissement lent de la solution ainsi obtenue, sous atmosphère d'azote, permet d'obtenir des cristaux dont la composition est la suivante :

(les organomagnésiens ayant été, la plupart du temps, préparés à partir de bromure d'alcoyle)

R.	Mg <sup>++</sup> /Cd <sup>++</sup> .	Rr <sup>-</sup> /Cd <sup>++</sup> .
$\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .	— 1,02	2,93
$\text{C}_3\text{H}_7$ . . . . .	— 1,07	3,00
$\text{C}_4\text{H}_9$ . . . . .	— 1,00	3,00
$\text{C}_5\text{H}_{11}$ . . . . .	— 1,02	3,02



Nous avons préparé également des cristaux mixtes contenant à la fois de l'iode et du brome, et comme groupement organique, le groupement éthyle. Nous obtenons ainsi; à partir de l'iodure d'éthylmagnésium et de

$$\text{CdBr}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{X}^-/\text{Cd}^{++} = 3,04, \quad \text{Mg}^{++}/\text{Cd}^{++} = 1,05, \\ \text{X}^- = \text{iodure} + \text{bromure}, \end{array} \right.$$

c'est-à-dire, d'une manière générale : 1 Mg, 1 Cd, 1 R, 3 X<sup>-</sup> + 2 molécules d'éther.

Les analyses ont été faites par polarographie pour le cadmium, par complexométrie pour le magnésien, et volumétrie pour le brome.

Les cristaux ainsi isolés présentent la même réactivité que celle des organocadmiens *in situ* 1/2, bien que leur composition soit différente.

RÉACTION DE CES DIVERS CRISTAUX. — *Action des éléments de la 6<sup>e</sup> colonne.* — *Oxygène* : Nous oxydons les cristaux, obtenus à partir de C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br et remis en solution dans l'éther, à 0°C par un courant d'oxygène.

Nous obtenons le *n* butanol avec un rendement de 60 %.

*Action du soufre* : avec les mêmes cristaux que ci-dessus; on obtient :



avec un rendement de 60 %.

Des études, en cours actuellement, sont faites avec le sélénium et le tellure.

#### Réaction du groupe C = O.

Réactif.	R.	Produit obtenu.	Rdt (%)
φ-CHO .....	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	φ-CHOH—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	58
CCl <sub>3</sub> CHO .....	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CCl <sub>3</sub> CHOH—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60
CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>3</sub> .....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub> —CHOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	55

Nous avons, par ailleurs, cherché à appliquer la même méthode aux solution d'organocadmien *in situ* 1/2.

Le refroidissement de la solution obtenue, à partir d'un organomagnésien et du bromure de cadmium, permet encore d'obtenir une cristallisation, mais ces cristaux sont composés presque uniquement de MgBr<sub>2</sub> avec des traces d'organocadmien.

Dans ces conditions, il reste en solution environ 1/6 de MgBr<sub>2</sub>. La solution résiduelle ainsi séparée du bromure de magnésium présente la réactivité habituelle des organocadmiens *in situ* 1/2 (supérieure à celle des organocadmiens distillés).

Il semble donc qu'une faible quantité de MgBr<sub>2</sub> suffise pour obtenir une réactivité totale, l'halogénure métallique ayant ainsi un rôle catalytique.



Cette méthode permet de préparer l'organocadmien symétrique par distillation, en évitant la précipitation de l'halogénure de magnésium par un solvant.

L'étude de la structure et de la relativité des organocadmiens cristallisés est poursuivie.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) KOTCHEKOFF, *Académie des Sciences U. R. S. S.*, t. 125, n° 2, 1959.

(*Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences,  
château de la Source, Orléans, Loiret.*)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de carbènes et du réactif de Simmons-Smith sur quelques composés alléniques*. Note (\*) de M. YEN VO-QUANG, M<sup>me</sup> LILIANE VO-QUANG, M. GÉRARD EMPTOZ et M<sup>lle</sup> PIERRETTE SAVIGNAT, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction des dihalo- et carbéthoxycarbènes ainsi que celle de l'iodure de méthylène-couple zinc-cuivre sur les hexa- et heptadiènes-1.2 fournit les méthylène- et alkylidèncyclopropanes correspondants et, dans certains cas, les dérivés spiro-pentaniques.

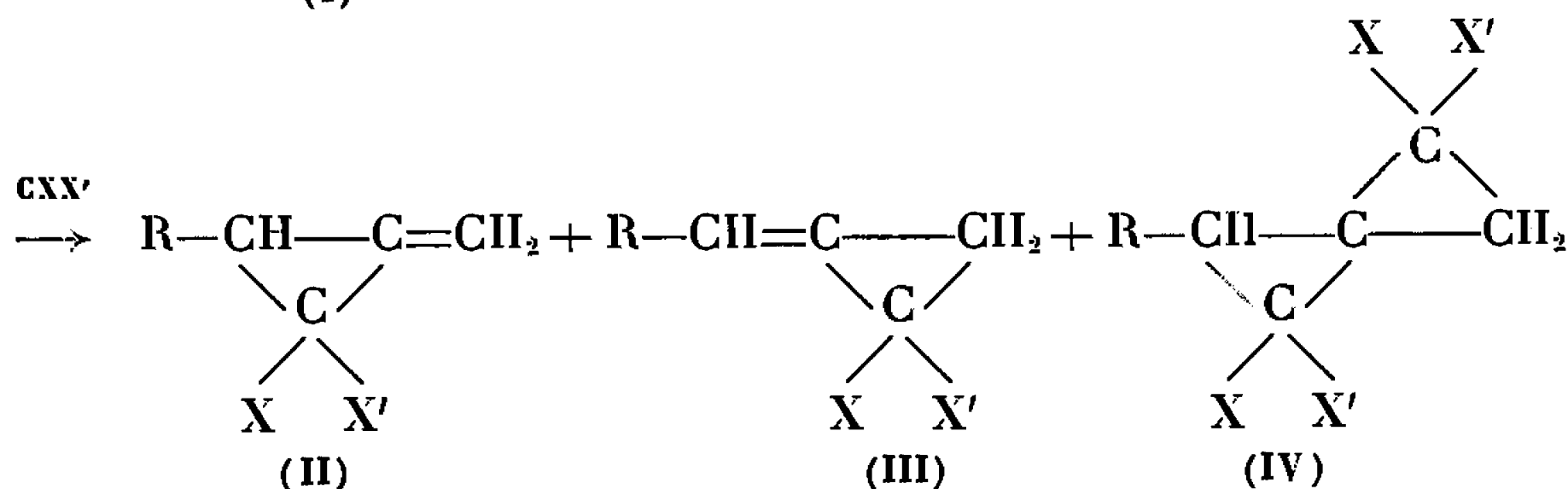
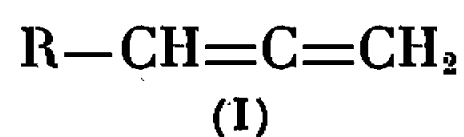
Ball et Landor (<sup>1</sup>), en 1961, et Bézaguet (<sup>2</sup>), l'année suivante, ont étudié l'action des dihalocarbènes sur quelques diènes-1.2. Seule la formation de dihalométhylèncyclopropane est décrite. Cependant à partir du méthyl-3 pentadiène-1.2 les méthylène et alkylidèncyclopropanes dichlorés ont été isolés (<sup>2</sup>).

Récemment Skattebol a obtenu deux produits de mono- et de diréaction avec le diméthyl-2.4 pentadiène-2.3 (<sup>3</sup>).

L'action de l'iodure de méthylène et du couple zinc-cuivre sur l'acétate de butadiène-2.3 a été examinée par Ullmann et Fanshave qui ont observé la formation de méthylèncyclopropane et de spiropentane (<sup>4</sup>).

Le même type de réaction a été réalisé dans la synthèse de l'hypoglycine A par Black et Landor (<sup>5</sup>).

Nous avons comparé l'action de différents carbènes et du réactif de Simmons-Smith sur deux carbures alléniques monosubstitués.



Tous les produits obtenus ont été étudiés en chromatographie en phase gazeuse. Après distillation, ils sont séparés par chromatographie préparative pour les examens spectroscopiques.

Les dihalocarbènes, préparés à partir des haloformes et du *t*-butylate de potassium dans le pentane à 0° suivant Doering et Hoffmann (<sup>6</sup>), réagissent simultanément sur les deux double-liaisons des composés alléniques. Nous n'avons pas pu déceler la formation des spiropentanes tétrahalogénés (IV) ni avec un grand excès de halocarbènes ni en traitant



à nouveau le mélange des méthylène et alkylidène-cyclopropanes (II, III) par les halocarbènes. Comme dans le cas des oléfines <sup>(a)</sup>, un excès de composé allénique améliore nettement le rendement en cyclopropanes. L'augmentation du temps de réaction semble favoriser la transformation mais a peu d'influence sur les proportions relatives des deux produits formés. L'attaque de la double liaison la plus substituée est toujours faite préférentiellement.



R.	RCH=C=CH <sub>2</sub> /CHX <sub>3</sub> (mole/mole).	Temps (h).	Rdt (%).		TR (s).	
			II.	III.	II.	III.
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —.....	4	8	21,5	9	656	757
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —.....	4	8	25	14,5	858	1060 <sup>(a)</sup>



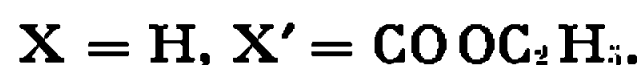
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —.....	4	15	30,5	12	439	556
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —.....	4	15	26	8	556	714 <sup>(b)</sup>

TR (s) : temps de rétention en secondes.

<sup>(a)</sup> Colonne SE 30 sur Chromosorb W; T : 145°; hélium : 2,85 l/h.

<sup>(b)</sup> Colonne tris (cyanoéthoxy)-1.2.3 propane 20 % sur Kieselguhr; T : 150°; hydrogène : 3,6 l/h.

Le carbéthoxycarbène, préparé par décomposition thermique vers 150° du diazoacétate d'éthyle en présence de la poudre de cuivre <sup>(7)</sup>, réagit simultanément sur les deux doubles liaisons des carbures alléniques. Outre les esters de méthylène- et alkylidénecyclopropanes (II, III) nous avons observé la formation des diesters de spiropentanes (IV). Les composés alléniques étant très sensibles à la chaleur, une grande quantité de résidu polymérisé apparaît toujours à côté des trois produits attendus, du maléate et du fumarate d'éthyle.

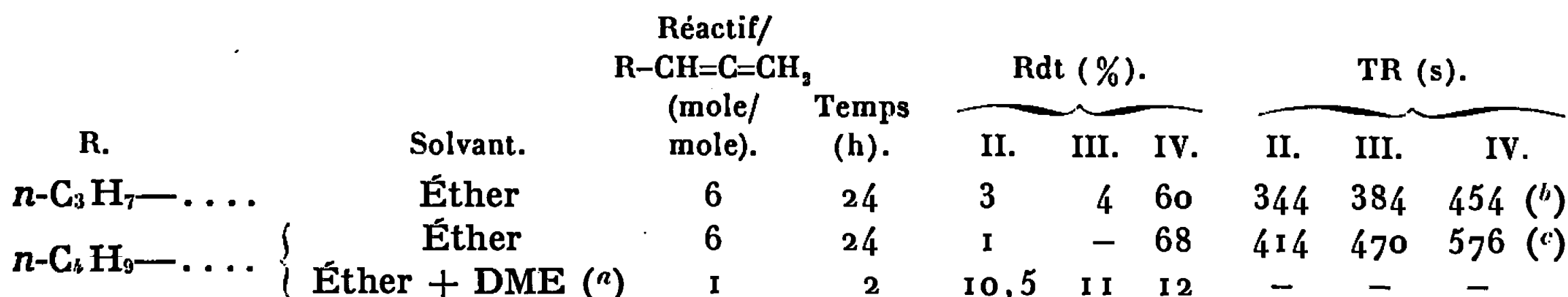


R.	É (mm). Mélange II ÷ III ÷ IV.	Rdt (%).			TR (s).		
		II.	III.	IV.	II.	III.	IV.
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —.....	70 (15)	2	—	15	545	—	576
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —.....	98 (15)	10	4,5	12	667	768	838 <sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> Colonne silicones 20 % sur Kieselguhr; T : 200°; hydrogène : 3 l/h.

Le réactif de Simmons-Smith <sup>(8)</sup> donne des résultats comparables avec les carbures alléniques; il conduit en effet aux cyclopropanes (II, III) et aux spiropentanes (IV). Les deux premiers (II, III) sont obtenus avec des rendements sensiblement voisins. La formation des spiropentanes (IV) semble favorisée par une prolongation de la réaction ou par un excès d'iodure de méthylène-couple zinc-cuivre. La présence de diméthoxyéthane accélère la réaction d'une façon sensible <sup>(9)</sup>.





(c) Colonne silicones 20 % sur Kieselguhr; T : 150°; hydrogène : 3,2 l/h.

La structure de tous les composés obtenus a été déterminée par spectrographie infrarouge et confirmée par résonance magnétique nucléaire.

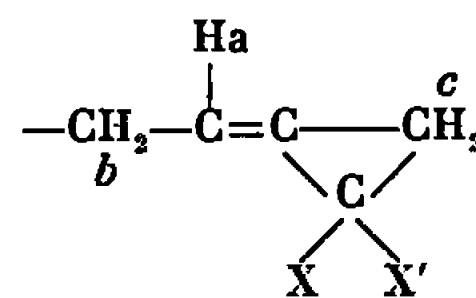
		II.			III.		
X.	X'.	$\text{C}=\text{C}.$ $=\text{CH}_2.$ $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$			$\text{C}=\text{C}.$ $=\text{CH}-.$ $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$		
		$\text{C}=\text{C}.$	$=\text{CH}_2.$	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$	$\text{C}=\text{C}.$	$=\text{CH}-.$	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$
Cl	Cl.....	1755	910	3025; 1000-1025	1770	820	3025; 1000-1025
Br	Br.....	1750	910	3050; 1040	1770	850	3050; 1030
H	H.....	1765	890	3050; 1020	1780	820	3050; 1100
H	$\text{COOC}_2\text{H}_5$ .....	1720	860	3050; 1030	1720	860	3050; 1030

Les gem-dichlorocyclopropanes ( $X = X' = Cl$ ) présentent en outre des bandes  $C-Cl$ , vers  $770-780\text{ cm}^{-1}$ .

*Deux protons vinyliques non équivalents couplés au proton du cyclopropane.*

X.	X'.	$\delta \cdot 10^{-6}$ .	$J_{\text{H}_2}$ .
Cl	Cl . . . . .	5,93; 5,55	0,6; 2,4; 2,8
Br	Br . . . . .	5,87; 5,47	0,7; 2,3; 2,8
H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	Massif complexe centré à $\delta \cdot 10^{-6}$ : 5,42	

### *Analyse du premier ordre du massif complexe correspondant au proton vinylique.*



X.	X'.	$\delta \cdot 10^{-6}$ .	$Jab_{Hz}$ .	$Jac_{Hz}$ .
Cl	Cl.....	6,48	6,5	2,7 (")
Br	Br.....	6,49	6,9	—
H	H.....	5,67	6,7	2,5
H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	Massif complexe centré à $\delta \cdot 10^{-6}$ : 5,8		

**Spiropenlanes** (IV). Pour  $X = X' = H$ ,  $\delta \cdot 10^{-6}$  : 0,68; 0,36 (<sup>b</sup>).

Les spectres R. M. N. sont enregistrés à 60 MHz. Varian A 60. Solvant :  $\text{CCl}_4$ .  
Référence interne :  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (<sup>10</sup>).

(<sup>n</sup>)  $J_{HH} = 2,63 \text{ Hz}$  pour l'acide de Feist (<sup>11</sup>).

(<sup>b</sup>)  $\delta \cdot 10^{-6}$  : 0,73 pour le spiropentane et 0,22 pour le cyclopropane (<sup>12</sup>).

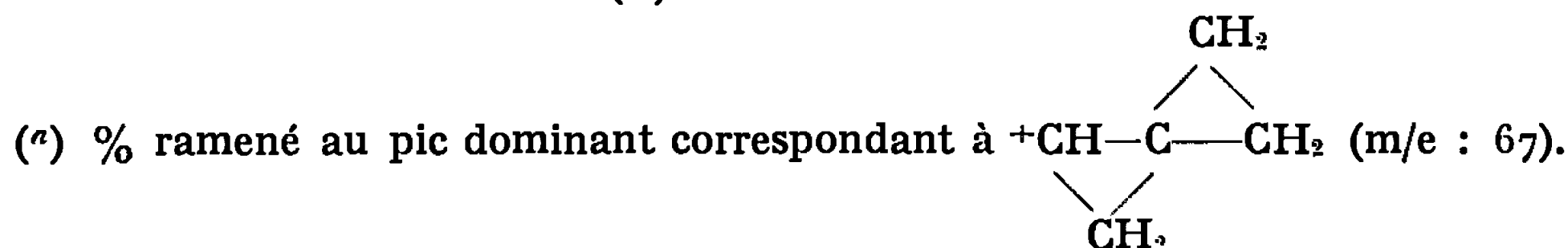


Le spiropentane ( $X = X' = H$ ) a été étudié en spectrographie de masse <sup>(13)</sup>.

R.	Pics (m/e).....	67.	81.	95.	110.	
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—}$	Attributions.....	M—R	M—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M—CH <sub>3</sub>	M ( <sup>b</sup> )	
	% ( <sup>a</sup> ).....	100	80	50	1, 3	
R.	Pics (m/e).....	67.	81.	95.	109.	124.
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$	Attributions.....	M—R	M—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	M—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	M—CH <sub>3</sub>	M ( <sup>b</sup> )
	% ( <sup>a</sup> ).....	100	70	60	10	0, 28

Le spectre de masse est enregistré sur spectromètre Atlas, type CH-4.

Pouvoir de résolution : 600 <sup>(14)</sup>.



(<sup>b</sup>) M : masse moléculaire du spiropentane étudié.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) W. J. BALL et S. R. LANDOR, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 246.

(<sup>2</sup>) A. BEZAGUET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3371; A. BEZAGUET et M. BERTRAND, *Comptes Rendus*, 261, 1965, p. 1695; M. BERTRAND, J. LE GRAS et A. BEZAGUET, *Ann. Fac. Sc.*, Marseille, 35, 1964, p. 109.

(<sup>3</sup>) L. SKATTEBOL, *Tetra. Let.*, 26, 1965, p. 2175.

(<sup>4</sup>) E. F. ULLMAN et W. J. FANSHAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2379.

(<sup>5</sup>) D. K. BLACK et S. R. LANDOR, *Tetra. Let.*, 16, 1963, p. 1065.

(<sup>6</sup>) W. VON E. DOERING et A. K. HOFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.

(<sup>7</sup>) I. A. DYAKONOV et coll., *Zhur Obshchei Khim.*, 29, 1959, p. 3848; R. BRESLOW, H. HOVER et H. W. CHANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3172.

(<sup>8</sup>) H. E. SIMMONS et R. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5323.

(<sup>9</sup>) Y. VO-QUANG, L. VO-QUANG et G. EMPOTZ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4586; L. VO-QUANG et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1525; G. EMPTOZ, L. VO-QUANG et Y. VO-QUANG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2653.

(<sup>10</sup>) Interprétation : M<sup>me</sup> M. P. Simonin.

(<sup>11</sup>) J. D. GRAHAM et M. T. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2249.

(<sup>12</sup>) D. J. PATEL, M. E. HOWDEN et J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3218.

(<sup>13</sup>) G. EMPTOZ, *Thèse*, Paris, 1965.

(<sup>14</sup>) Interprétation : MM. M. Chaigneau et G. Valdener.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique,  
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>).



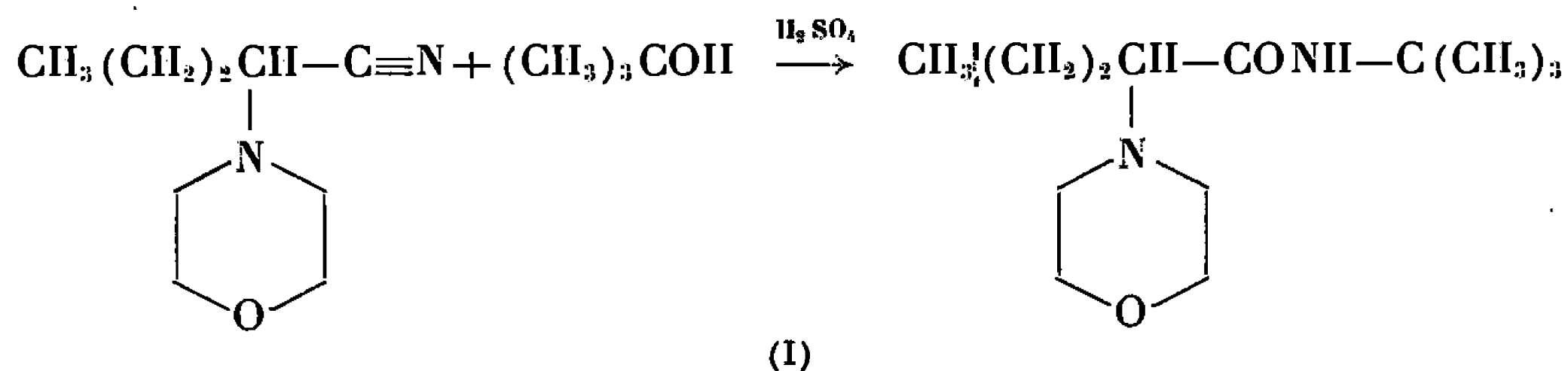
CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement anormal de certains  $\alpha$ -aminonitriles N-substitués dans la réaction de Ritter*. Note (\*) de M<sup>me</sup> DOMINIQUE GIRAUD-CLÉNET <sup>(1)</sup> et M. JÉSUS ANATOL <sup>(2)</sup>, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs ont soumis un nombre important d' $\alpha$ -aminonitriles mono ou di-N-substitués aux conditions douces de la réaction de Ritter (I). Ils ont observé un résultat surprenant : lorsque, dans la chaîne carbonée, le carbone en  $\beta$  est tertiaire, cette réaction ne donne pas l' $\alpha$ -aminoamide secondaire attendu, mais l' $\alpha$ -hydroxyamide correspondant (II). On constate une sorte de « scission hydrolytique » de la fonction amine. Les auteurs étudient l'influence de certains facteurs structuraux.

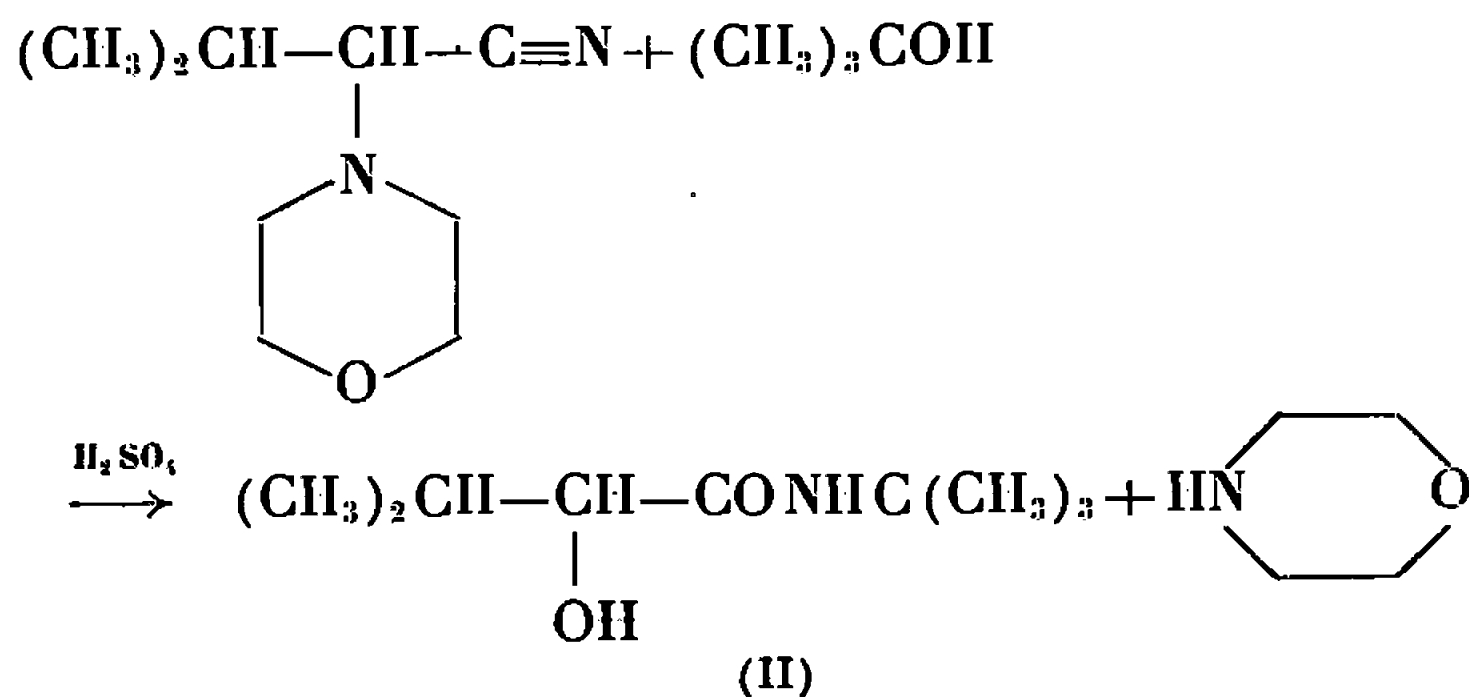
Désirant synthétiser des dérivés des  $\alpha$ -aminoacides N-substitués destinés à des études biologiques, nous avons été amenés à préparer un certain nombre d'amides primaires, secondaires et tertiaires de ces aminoacides.

Pour préparer les amides secondaires, nous avons utilisé la réaction de Ritter <sup>(3)</sup> que l'un de nous <sup>(4)</sup> dès 1952, avait étendue, avec succès, dans la série des  $\alpha$ -aminonitriles N-substitués. Ces résultats furent confirmés en 1956 par Malen et Boissier [<sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>], qui semblaient ignorer notre communication.

Nous avons donc soumis, à l'action de deux moles de  $H_2SO_4$  et d'un léger excès de  $(CH_3)_3COH$ , les  $\alpha$ -morpholonyl N-valéronitrile et morpholonyl N-isovaléronitrile. Dans le premier cas (chaîne droite), nous avons obtenu la réaction normale :



Par contre, dans le deuxième cas (chaîne ramifiée), nous avons obtenu l'hydroxyamide :

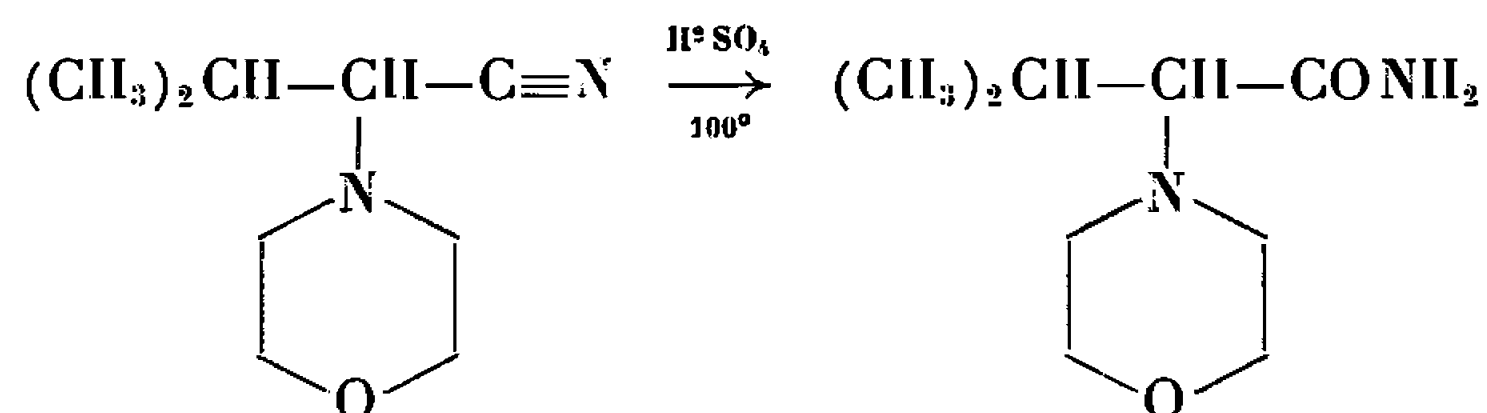


l'amine se détachant de la chaîne.



Cet hydroxyamide a été identifié par l'analyse centésimale, les constantes physiques, le spectre infrarouge, et, par comparaison à celui obtenu directement à partir de la cyanhydrine de l'aldéhyde isobutyrique, déjà préparée par l'un de nous (\*).

Cette réaction nous est apparue d'autant plus surprenante que ces deux mêmes aminonitriles soumis à l'action d'un grand excès d'acide sulfurique à la température de 100°C (\*\*), conduisent, avec de très bons rendements, aux amides primaires correspondants :



Nous avons alors voulu vérifier quel pouvait être le comportement d'autres  $\alpha$ -aminonitriles dans les conditions de réalisation de la réaction de Ritter. Nous avons étudié l'influence de la chaîne carbonée et des différents radicaux portés par l'amine.

De façon à pouvoir comparer les produits de nos réactions, nous avons préparé d'abord les  $\alpha$ -hydroxyamides par la réaction de Ritter sur les cyanhydrines :

Cyanhydrines.	$\alpha$ -hydroxyamides secondaires.	F (°C).
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHOH}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	60
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	71
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	122
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	78
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	152
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	157
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	92

Ensuite nous avons soumis nos aminonitriles N-substitués aux conditions de la réaction de Ritter. Ceux à chaîne droite nous ont conduits aux  $\alpha$ -aminoamides secondaires attendus :

aminonitriles.	$\alpha$ -aminoamides secondaires.	F (°C).
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\underset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\underset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}}-\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	110







Nous ne sommes pas en mesure de présenter un mécanisme réactionnel satisfaisant. Nous poursuivons nos études en vue d'éclaircir cette réaction. Cependant, nous signalons qu'au cours de l'isolement des  $\alpha$ -hydroxy-amides obtenus par la réaction de Ritter sur les  $\alpha$ -aminonitriles N-substitués, d'autres produits huileux non identifiés accompagnent l'hydroxy-amide secondaire; ceci nous laisse supposer qu'au cours de cette réaction anormale, l'aminonitrile est diversement et profondément remanié. Par contre, les rendements des réactions normales sont excellents.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) Attachée de Recherches à l'I.N.S.E.R.M.

(<sup>2</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Marie-France Piednoir (I.N.S.E.R.M.).

(<sup>3</sup>) H. G. PLAUT et J. J. RITTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4076.

(<sup>4</sup>) J. ANATOL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 249.

(<sup>5</sup>) CH. MALEN et J. R. BOISSIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 923.

(<sup>6</sup>) R. MAUGE, CH. MALEN et J. R. BOISSIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 926.

(<sup>7</sup>) CH. MALEN, J. R. BOISSIER et C. DUMONT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1086.

(<sup>8</sup>) J. ANATOL, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Paris, juin 1953.

(<sup>9</sup>) J. ANATOL, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1295.

(Institut Pasteur, 28, rue du Docteur Roux, Paris, 15<sup>e</sup>  
et Faculté des Sciences de Reims, Marne).



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séparation et dosage de l'acide cholhydroxamique en présence d'acide cholique* <sup>(1)</sup> *et d'acide taurocholique* <sup>(2)</sup>. Note (\*) de M<sup>lle</sup> YVONNE BROER et M. HENRI BÉNARD, Membre de l'Académie <sup>(3)</sup>.

Une méthode est proposée permettant la séparation sur colonne d'alumine d'un mélange contenant acide cholique, acide taurocholique, acide cholhydroxamique.

L'acide cholhydroxamique retenu dans la colonne peut être dosé directement en utilisant la réaction sulfovanillique.

Au cours d'études sur la conjugaison de l'acide cholique à la taurine par des suspensions de microsomes complétés [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)], conjugaison qui implique une activation de l'acide cholique, il nous a paru intéressant de mesurer le degré de cette activation.

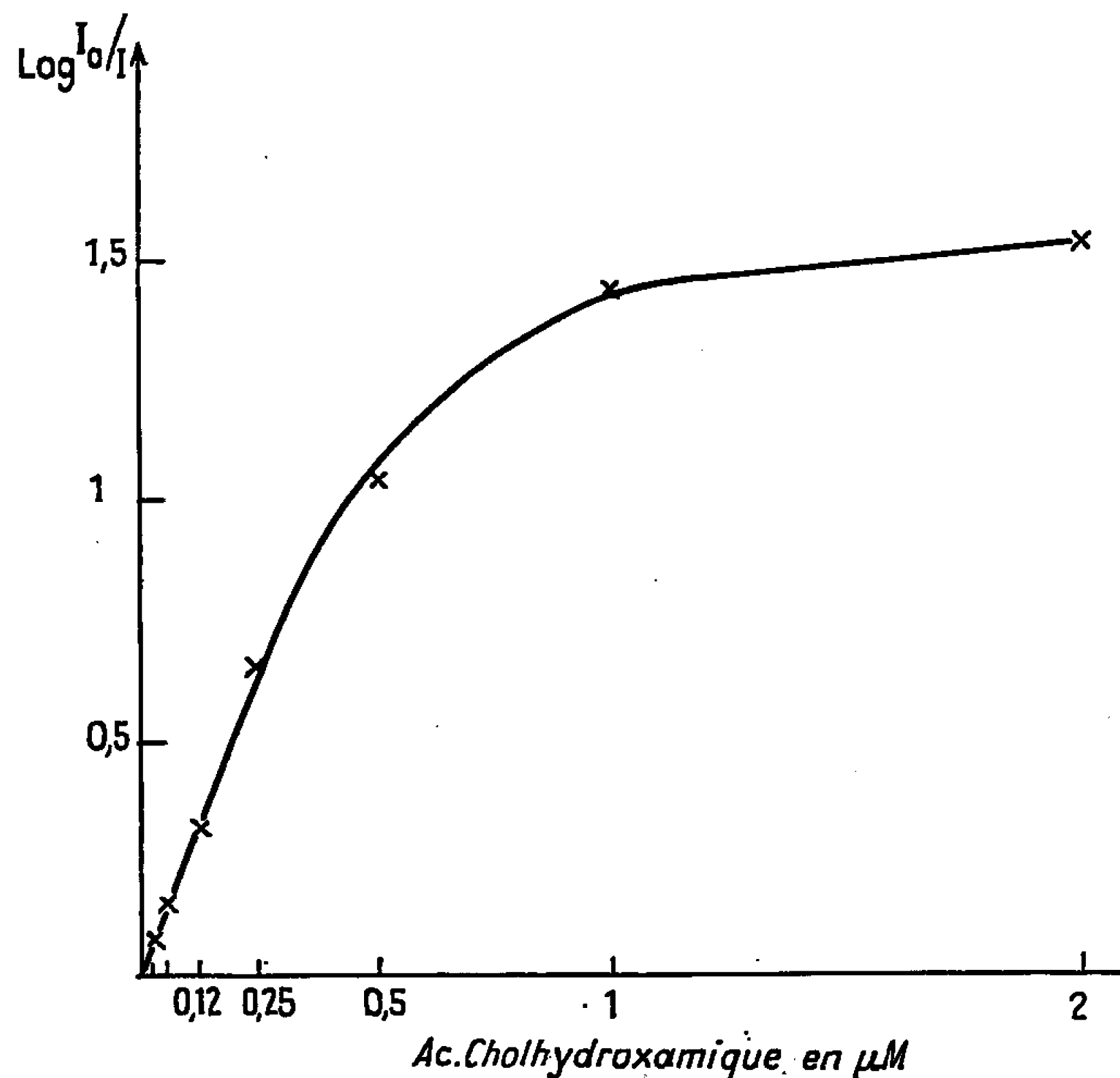


Fig. 1. — Application de la réaction sulfovanillique à des quantités croissantes d'acide cholhydroxamique.

La réaction est pratiquée sur le résidu sec de solutions d'hydroxamate dans l'éthanol. La densité optique de la réaction est lue au bout de 24 h, dans la région de 580 m $\mu$  sous une épaisseur de 1 cm.

On remarquera que l'absorption est linéaire jusqu'à une prise d'essai de 0,4  $\mu\text{M}$  environ.

La formation spontanée de cholhydroxamate à partir du choly-S-CoA et de l'hydroxylamine permet cette mesure, et la coloration brune spécifique que donnent les hydroxamates avec les sels ferriques est habituellement utilisée.



Cependant, si cette technique colorimétrique n'exige pas l'isolement du cholhydroxamate formé, son degré de sensibilité n'est pas très grand.

La présente Note a pour but de proposer une méthode de dosage sensible, comportant la séparation de l'acide cholhydroxamique, méthode applicable à des milieux d'incubation contenant en plus du cholhydroxamate, du cholate et du taurocholate.

Dans une Note ultérieure, nous exposerons les résultats que nous a donnés l'utilisation de cette méthode.

**ACIDE CHOLHYDROXAMIQUE. — Synthèse.** — Nous avons préparé un acide cholhydroxamique de référence à partir du cholate d'éthyle, selon la technique décrite par Bremer (<sup>7</sup>).

Le cholate d'éthyle, facilement synthétisé (<sup>6</sup>), cristallise en très fines aiguilles qui fondent à 162°C.

La cristallisation de cet ester est obtenue de la façon suivante : la quantité de soude N/4, nécessaire à la neutralisation de la solution alcoolique de l'ester, est déterminée sur une partie aliquote; cette quantité de soude est ensuite additionnée de 10 % de tampon phosphaté M/5, pH 7, puis versée rapidement dans le vase renfermant la solution de cholate d'éthyle.

Après agitation modérée, la cristallisation apparaît en quelques minutes.

Le lendemain, la masse floconneuse est décantée, lavée soigneusement à l'eau distillée, et mise à sécher à l'étuve à 37°, puis au dessiccateur.

C'est avec ce cholate d'éthyle qu'est préparé l'acide cholhydroxamique par chauffage à reflux dans l'éthanol alcalin, anhydre, additionné d'hydroxylamine.



**RÉACTION SULFOVANILLIQUE (R. S. V.) SUR L'ACIDE CHOLHYDROXAMIQUE.** — Cette réaction (<sup>7</sup>), de beaucoup plus précise que l'ancienne décrite par Pettenkofer, donne avec l'acide cholhydroxamique, comme avec l'acide cholique conjugué ou non à la taurine ou au glycolle, une réaction colorée lilas qui se développe en 24 h, et présente un maximum d'absorption à 5 800 Å.

Nous avons utilisé ce test dans les conditions suivantes :

Sur le résidu d'évaporation d'une solution alcoolique de cholhydroxamate (0,015 à 2 µM), on verse 3,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7,95 M (43 %) (<sup>8</sup>); le mélange est mis ensuite au bain-marie bouillant pendant 2 mn.

Après refroidissement, on ajoute 0,75 ml de vanilline à 0,6 % dans l'eau distillée (<sup>9</sup>).

La coloration, stabilisée au bout de 24 h, est lue au photomètre à 580 mµ sous une épaisseur de 1 cm.

La figure 1 montre que l'absorption est linéaire pour des quantités comprises entre 0 et 0,4 µM, environ, d'acide cholhydroxamique.

**SÉPARATION CHROMATOGRAPHIQUE SUR COLONNE D'ALUMINE.** — Nous avons adopté l'alumine Woëlm, basique, activité 1 (<sup>10</sup>).



2 g de cette alumine, introduits dans un tube de 90 mm de haut, 12 mm de diamètre extérieur, sont inhibés par 3 ml d'éthanol, puis chargés avec 5 ml d'une solution dans l'éthanol des acides biliaires à étudier.

Nous préparons ainsi quatre colonnes qui reçoivent respectivement : 1  $\mu$ M de taurocholate, 1  $\mu$ M de cholate, 1  $\mu$ M de cholhydroxamate et un mélange de ces trois corps (3  $\mu$ M).

On élue successivement avec 25 ml d'éthanol, 25 ml de méthanol, 75 ml de méthanol-NH<sub>4</sub>OH 5 %, par fractions de 5 ml. Chaque fraction est évaporée à sec, et la réaction sulfovanillique est pratiquée sur le résidu.

Comme il apparaît sur la figure 2, le taurocholate est élué par le méthanol, le cholate par le méthanol-ammoniacal, tandis que le cholhydroxamate reste fixé sur la colonne d'où il n'est pas entraîné, non plus, par les autres solvants usuels.

On remarquera dans les fractions 1 et 2 une faible quantité d'un composé donnant avec la R. S. V. la coloration lilas des acides biliaires trihydroxylés, composé que nous n'avons pas encore identifié.

Ce corps accompagne régulièrement notre acide cholhydroxamique de synthèse.

Nous avons réussi à doser l'acide cholhydroxamique fixé sur l'alumine en procédant de la façon suivante :

L'alumine est séchée dans la colonne de pyrex par passage à la trompe à vide, puis transvasée (ainsi que le coton de verre qui la maintenait) dans un Erlenmeyer.

L'acide sulfurique est versé sur la poudre, et la réaction est menée comme il est dit plus haut.

Le lendemain, le surnageant limpide est décanté et centrifugé à environ 700 g pendant 10 mn.

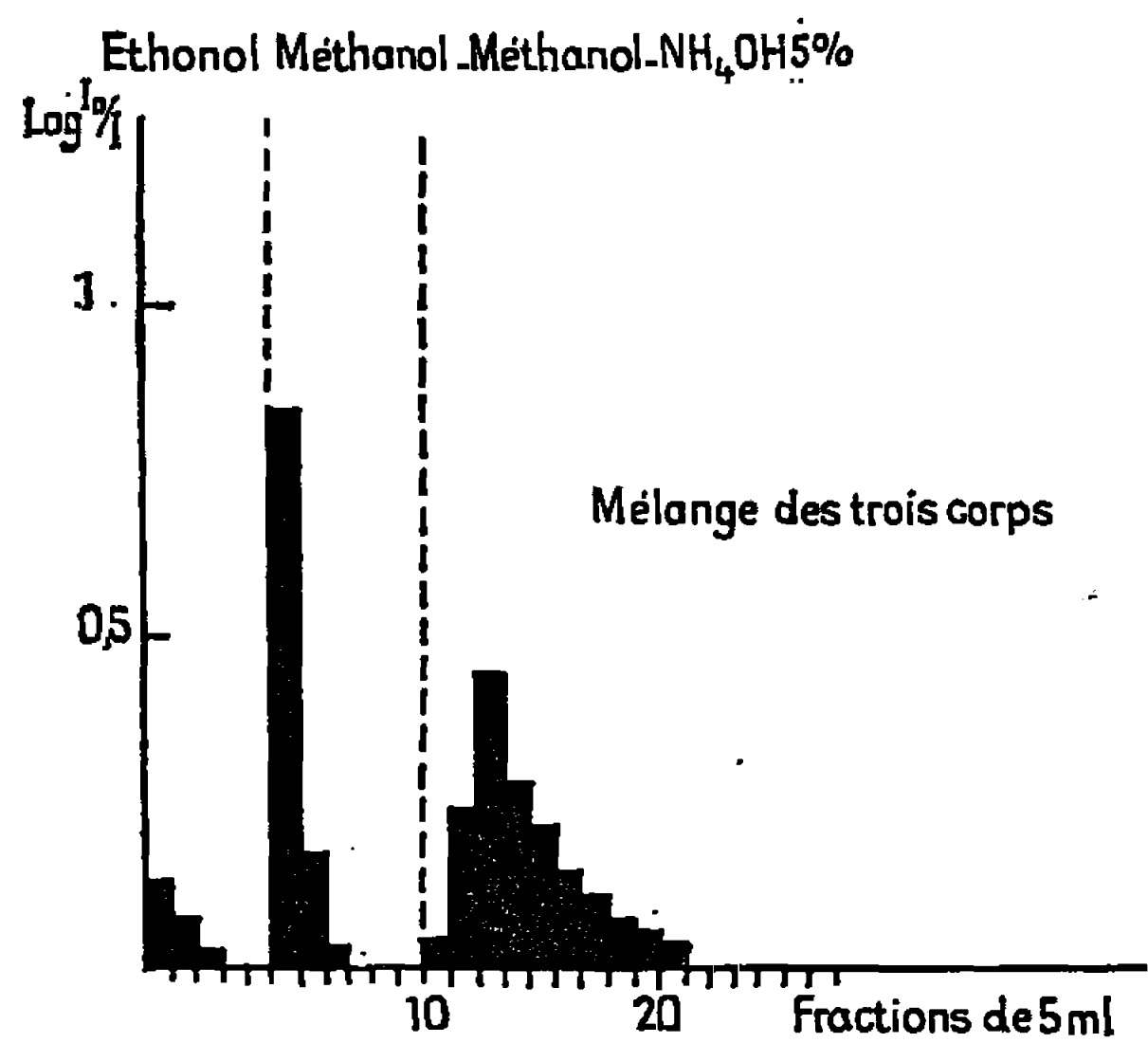
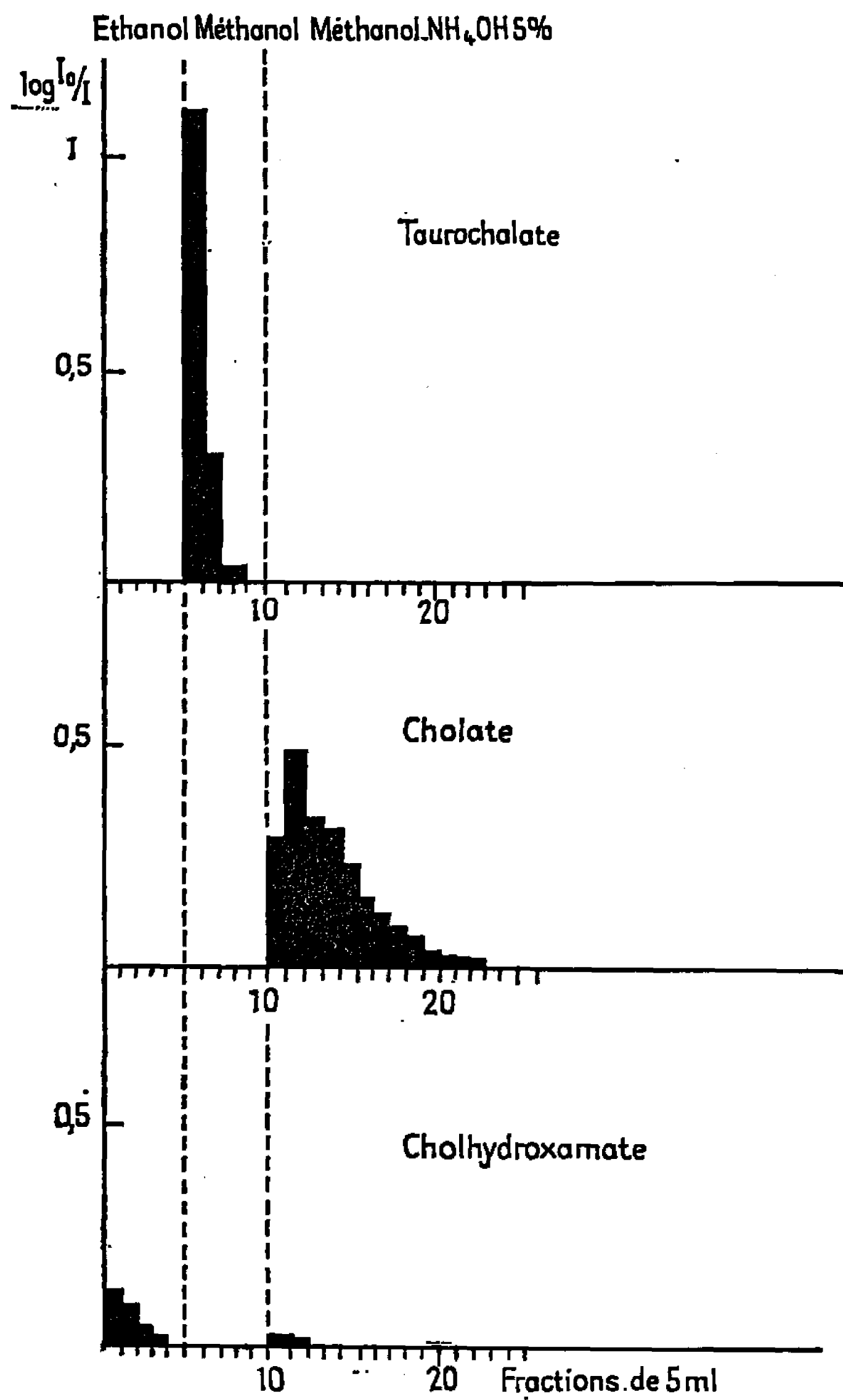
Les lectures sont faites contre un blanc constitué par le surnageant de 2 g d'alumine traitée comme précédemment.

Il est nécessaire, bien entendu, de rester dans la zone linéaire de la réaction, ce qui se fait facilement en utilisant des volumes plus ou moins grands de réactifs.

#### EXPLICATION DE LA FIGURE 2 (ci-contre).

Fig. 2. — Chromatographie d'adsorption sur alumine (Woëlm, basique, activité 1). L'adsorption est effectuée à partir de solutions dans l'éthanol de 1  $\mu$ M de taurocholate, 1  $\mu$ M de cholate, 1  $\mu$ M de cholhydroxamate, ou d'un mélange de ces trois composés (3  $\mu$ M). L'élution est pratiquée successivement par l'éthanol, le méthanol, le méthanol-NH<sub>4</sub>OH 5 %, par fractions de 5 ml. La réaction sulfovanillique est appliquée sur le résidu d'évaporation de chaque fraction. Le graphique montre que le taurocholate est élué par le méthanol, le cholate par le méthanol-NH<sub>4</sub>OH 5 %, et que le cholhydroxamate, non entraîné par les solvants utilisés, renferme une très petite quantité d'un composé R. S. V. positif, non adsorbable sur alumine. Ce composé (X), qui souille notre acide cholhydroxamique de synthèse, est retrouvé dans chaque chromatographie sur alumine.







On peut voir dans le tableau I que la densité optique, que donne la R. S. V. sur une quantité fixe d'acide cholhydroxamique, est la même en présence et en absence d'alumine.

TABLEAU I.

*R. S. V. pratiquée en double sur 0,2  $\mu$ M d'acide cholhydroxamique, en absence ou en présence d'alumine.*

Densité optique dans la région de 580 m $\mu$ .

En absence d'alumine.	En présence d'alumine.
0,525	0,530
0,535	0,520

Le tableau II consigne les résultats de quatre séparations menées parallèlement à partir de mélanges, de taurocholate, cholate, cholhydroxamate, à parties égales. Ces résultats sont suffisamment concordants pour justifier l'emploi de la méthode.

TABLEAU II.

*Acides biliaires isolés par chromatographie sur colonne d'alumine, à partir d'un mélange équimolaire (1  $\mu$ M) de taurocholate, cholate, cholhydroxamate.*

Quantités retrouvées (exprimées en micromoles) dans quatre séparations différentes.

	N° des essais.			
	I.	II.	III.	IV.
Taurocholate.....	0,87	0,97	0,90	0,90
Cholate.....	1	1	1	1
Cholhydroxamate.....	0,89	1,02	0,98	0,97

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) Acide cholique : Roussel-Uclaf, Paris.

(<sup>2</sup>) Acide taurocholique : Hoffmann-La Roche, Paris.

(<sup>3</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Colette Paccaud.

(<sup>4</sup>) W. H. ELLIOT, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 440-441.

(<sup>5</sup>) J. BREMER, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 56-71.

(<sup>6</sup>) S. BONDI et E. MULLER, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 47, 1906, p. 499.

(<sup>7</sup>) Y. BROER, *Thèse de Médecine*, Université de Paris, 1957.

(<sup>8</sup>) Acide sulfurique R. P. : Prolabo, Paris.

(<sup>9</sup>) Vanilline pure : Prolabo, Paris.

(<sup>10</sup>) Alumine M. Woëlm, Eschwege, Germany.

(Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine,  
16, rue Bonaparte, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Ioduration de l'acide ribonucléique soluble de levure en milieu diméthylformamide*. Note (\*) de MM. **HIROSHI YOSHIDA**, **JACQUES DUVAL** et **JEAN-PIERRE EBEL** (<sup>1</sup>), présentée par M. Jean Roche.

L'action du chlorure d'iode en milieu diméthylformamide sur l'acide ribonucléique soluble de levure conduit à une modification spécifique de l'uracile. L'influence de cette réaction sur les structures primaire et secondaire du s-RNA, ainsi que sur sa capacité à fixer les aminoacides, est étudiée.

Les études d'halogénéation de l'acide ribonucléique soluble (s-RNA) se sont jusqu'à présent limitées à la bromuration, réalisée, soit par le brome ou la N-bromosuccinimide en milieu aqueux [Yu et Zamecnik (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)], soit par le brome en milieu diméthylformamide (DMF) [Duval et Ebel (<sup>5</sup>), Weil et coll. (<sup>6</sup>), Ebel et coll. (<sup>7</sup>)]. Elle conduit à la modification de trois bases : l'uracile, la cytosine et la guanine, l'adénine n'étant pas touchée (<sup>5</sup>).

A la suite des travaux de Lipkin (<sup>8</sup>) sur l'ioduration des nucléosides en milieu organique, nous avons étudié l'action du chlorure d'iode (ICl) sur le s-RNA dissous dans la diméthylformamide sous forme de sel de triméthylhexadécylammonium selon la technique initialement décrite [Weil et Ebel (<sup>9</sup>), Duval et Ebel (<sup>10</sup>)]. Le s-RNA a été préparé à partir de la levure de boulangerie par action du phénol sur les cellules intactes [Monier et coll. (<sup>11</sup>)] suivie d'une chromatographie sur DEAE-cellulose. Le chlorure d'iode en solution dans la DMF a été ajouté à la solution de s-RNA dans le même solvant jusqu'à une concentration de 3 moles de ICl par nucléotide dans le mélange réactionnel.

Le s-RNA iodé a été reprécipité à partir de la solution organique par addition d'une solution saturée de NaBr dans la DMF. Il a ensuite été analysé pour déterminer les pourcentages de bases modifiées. Les bases iodées n'étant pas stables à l'hydrolyse perchlorique, nous avons mis au point une hydrolyse enzymatique comportant deux étapes : d'une part, une incubation à 37° pendant 2 h en présence de 0,05 mg de ribonucléase pancréatique pour 5 mg de s-RNA, puis une incubation à 37° pendant 16 h en présence, pour la même quantité de s-RNA, de 0,30 mg de venin de serpent (*Vipera ammodytes*, Ross Allen's Reptile Institute) et de 0,10 mg de phosphatase alcaline d'*E. Coli* (Worthington). Les nucléosides libérés ont été analysés par chromatographie bidimensionnelle sur papier Whatman n° 1 préalablement lavé avec une solution aqueuse de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1/10 de saturation. Le premier solvant, utilisé en chromatographie descendante, était constitué par le mélange éthanol 95 % — eau 80 : 20 (v/v) (<sup>12</sup>), le second solvant, utilisé en chromatographie ascendante, était constitué par le mélange (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à saturation — citrate de sodium 1 M — isopropanol 80 : 18 : 2 (v/v) (<sup>13</sup>). Les nucléosides révélés



par leur absorption dans l'ultraviolet à l'aide d'une lampe Mineralight ont été élués par HCl 0,1 N.

L'ensemble des résultats est représenté sur la figure 1 où sont indiqués les rapports nucléoside non modifié/adénosine en fonction du taux de ICl par nucléotide dans le milieu réactionnel. L'adénosine a été prise comme nucléoside de référence, car elle n'est pas modifiée par ICl.

On constate que les rapports G/A, C/A,  $\psi$ U/A ne sont pas modifiés, alors que le rapport U/A diminue progressivement. Il apparaît donc que l'ioduration modifie sélectivement une seule base du s-RNA : l'uracile.

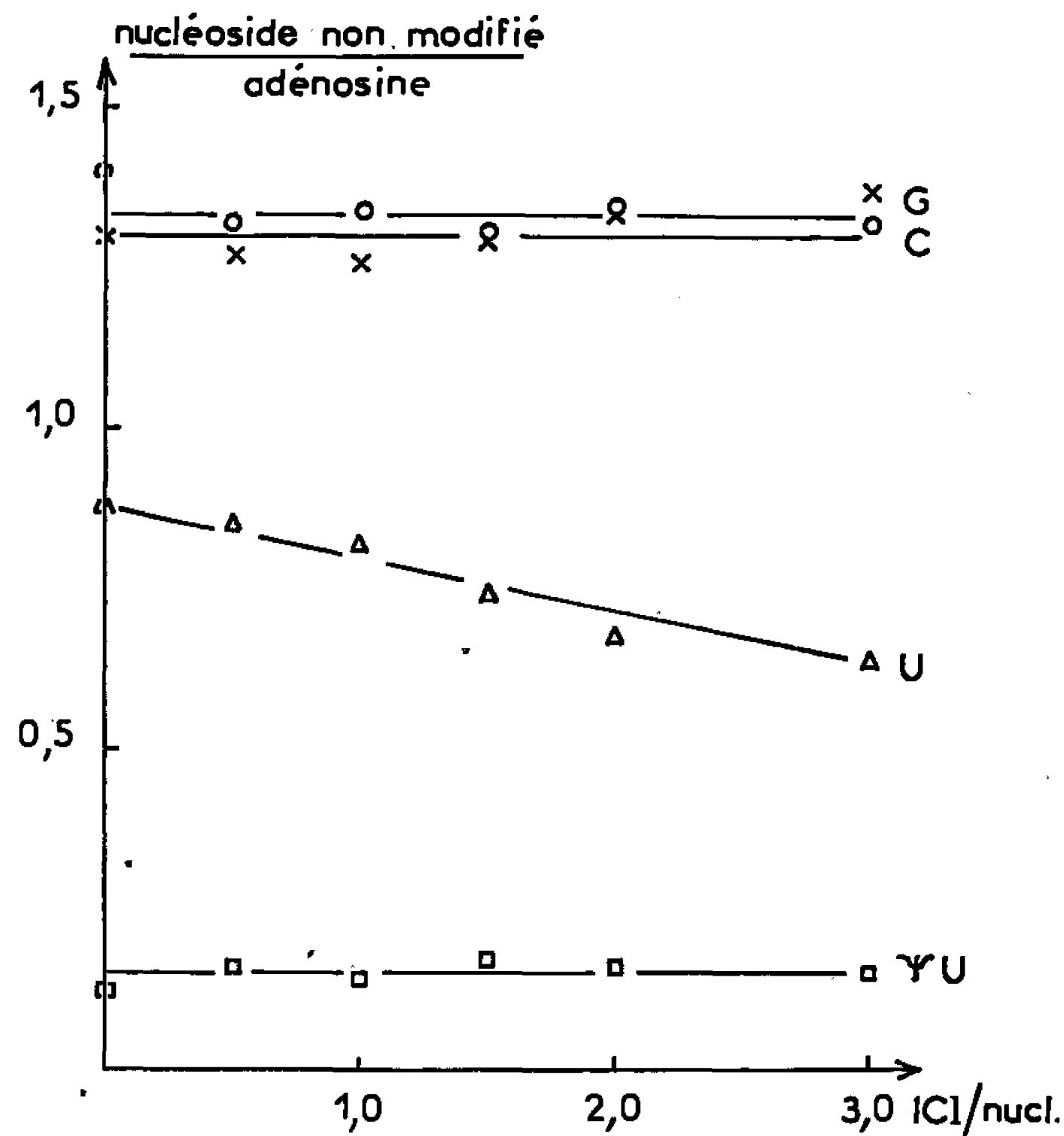


Fig. 1. — Résultats de l'analyse chromatographique des s-RNA iodés.

Mais il ne nous a pas été possible de mettre en évidence le produit de réaction dérivant de l'uridine. Il ne se forme donc pas de 5-iodouridine comme dans la réaction d'ioduration de l'uridine libre [Lipkin et coll. (8)], mais un autre dérivé iodé qui n'absorbe plus dans l'ultraviolet et dont l'identification est en cours.

Avant d'éprouver l'activité fixatrice d'acide aminé par des s-RNA iodés, il importait de vérifier si l'intégrité moléculaire de la chaîne polynucléotidique était conservée. Nous avons donc soumis les s-RNA iodés à une chromatographie sur colonne de Sephadex G—100. Le profil d'élution d'un s-RNA fortement iodé (environ 27 % d'uracile modifié) se superpose au profil d'élution d'un s-RNA témoin. Il n'apparaît donc aucun produit de dégradation. Pour vérifier si la structure secondaire des s-RNA iodés



était altérée par l'ioduration, nous avons déterminé les courbes de fusion de ces s-RNA et constaté que le taux d'hypochromicité ainsi que la température de fusion ( $T_m$ ) diminuaient progressivement en fonction du taux de ICl par nucléotide dans le milieu réactionnel, même pour de faibles iodurations. Ceci indique une perturbation de la structure secondaire des s-RNA iodés.

Nous avons éprouvé la capacité des s-RNA iodés à accepter les aminoacides, à l'aide d'une technique décrite précédemment [Weil et coll. (6)]. L'activité acceptrice de chaque s-RNA modifié est exprimée en pourcentage de l'activité acceptrice du s-RNA témoin.

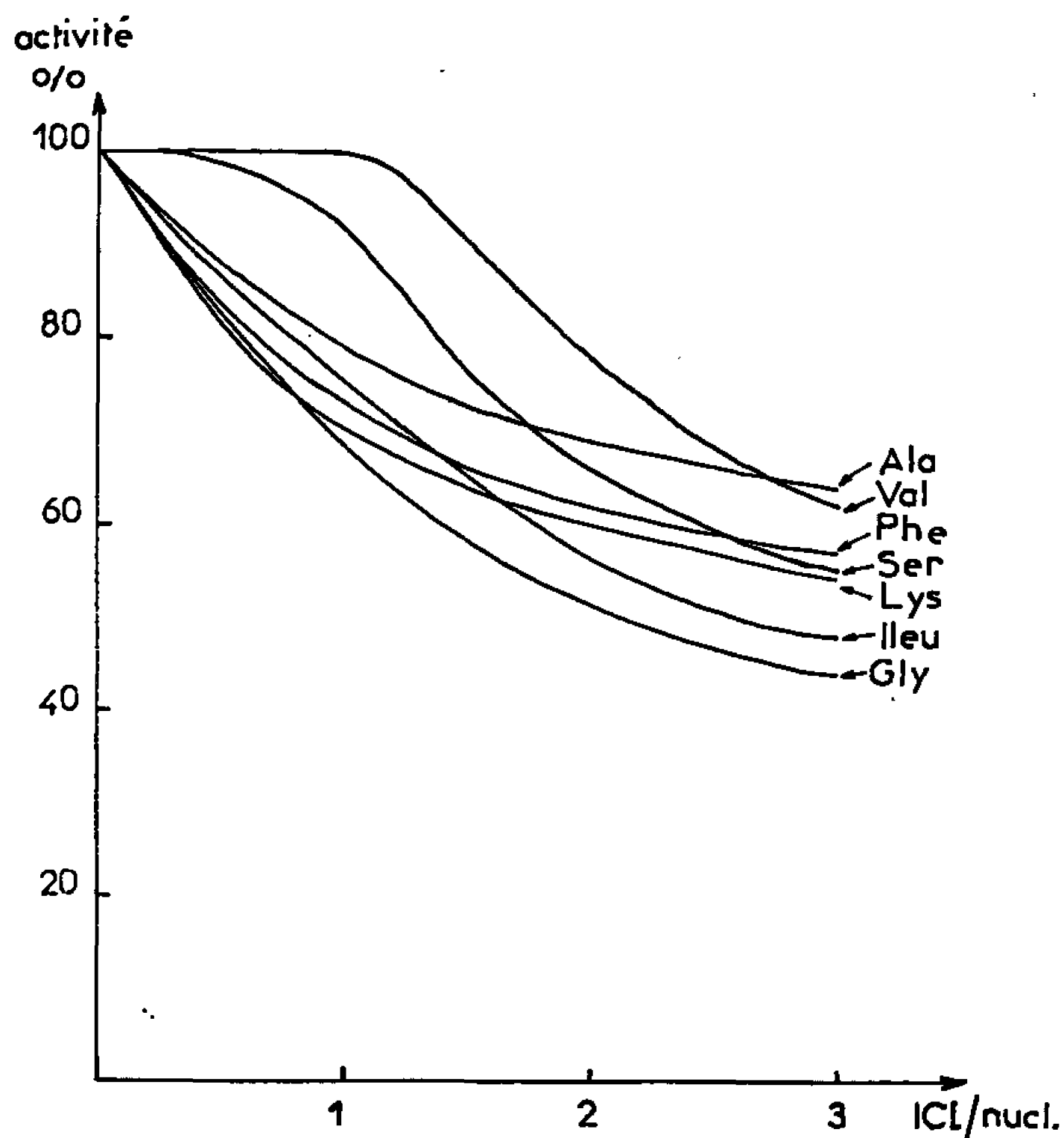


Fig. 2. — Activités fixatrices des s-RNA iodés.

La figure 2 montre que pour une faible ioduration (une mole de ICl par nucléotide dans le milieu réactionnel, ce qui correspond à environ 8 % d'uracile modifié), la capacité fixatrice est différemment affectée d'un aminoacide à l'autre : l'activité acceptrice vis-à-vis de la valine est régulièrement moins affectée que celle vis-à-vis des autres aminoacides. Pour des modifications plus importantes, la diminution de cette capacité devient parallèle pour les sept aminoacides étudiés, mais dans ce cas, ce résultat peut être attribué à l'altération non négligeable de la structure secondaire.

Il est à noter que les anticodons des RNA de transfert correspondant à plusieurs des aminoacides éprouvés (Val, Ser, Phe, Gly) ne renferment pas d'uracile; on observe cependant une diminution sensible de la capacité



acceptrice des RNA de transfert correspondants, du même ordre de grandeur que celle observée pour des aminoacides dont les anticodons correspondants renferment de l'uracile (Lys, Ileu). Ces expériences d'ioduration ne conduisent donc pas aux mêmes résultats que les expériences de bromuration et de méthylation des s-RNA effectuées précédemment dans notre laboratoire (<sup>7</sup>), qui conduisaient à attribuer à l'anticodon un rôle important dans la capacité des s-RNA de fixer spécifiquement les aminoacides. Cependant, il faut tenir compte de l'altération, sous l'influence de l'ioduration, de la structure secondaire des s-RNA susceptible de provoquer une modification non spécifique de la forme de la molécule. Nous étudions actuellement l'influence de la réaction d'ioduration sur la capacité des s-RNA à transférer les aminoacides aux protéines.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Annelyse Gugumus.

(<sup>2</sup>) C. YU et P. ZAMECNIK, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 12, 1963, p. 457.

(<sup>3</sup>) C. YU et P. ZAMECNIK, *Biochim. Biophys. Acta*, 76, 1963, p. 209.

(<sup>4</sup>) C. YU et P. ZAMECNIK, *Science*, 144, 1964, p. 856.

(<sup>5</sup>) J. DUVAL et J. P. EBEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 787.

(<sup>6</sup>) J. H. WEIL, N. BEFORT, B. RETHER et J. P. EBEL, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 15, 1964, p. 447.

(<sup>7</sup>) J. P. EBEL, J. H. WEIL, B. RETHER et J. HEINRICH, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 1599.

(<sup>8</sup>) D. LIPKIN, F. B. HOWARD, D. NOWOTNY et M. SANO, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, PC 2249.

(<sup>9</sup>) J. H. WEIL et J. P. EBEL, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 836.

(<sup>10</sup>) J. DUVAL et J. P. EBEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 987.

(<sup>11</sup>) R. MONIER, M. STEPHENSON et P. ZAMECNIK, *Biochim. Biophys. Acta*, 43, 1960, p. 1.

(<sup>12</sup>) B. G. LANE, *Biochim. Biophys. Acta*, 72, 1963, p. 110.

(<sup>13</sup>) K. KECK et U. HAGEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 685.

(Institut de Chimie biologique, Faculté des Sciences,  
rue René-Descartes, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.)



---

*ERRATUMS.*

---

(*Comptes rendus* du 2 août 1965.)

Note présentée le 12 juillet 1965, de MM. *Henri Lumbroso* et *Paul Pastour*, Sur les conformations du diformyl-2.5 thiophène et du bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophène :

Page 1279, 2<sup>e</sup> ligne du résumé, *au lieu de* l'acétophénone, du formyl-2 thiophène, du diacétyl-2.5 thiophène, *lire* l'acétophénone, du formyl-2 thiophène, du diformyl-2.5 thiophène, du diacétyl-2.5 thiophène.

5<sup>e</sup> ligne du résumé, *au lieu de* 2,99; 2,92; 3,48; 4,18; 3,96; 2,93; 2,84; 5,59, *lire* 2,99; 2,92; 3,48; 4,18; 3,96; 2,93; 2,84; 2,84; 5,49.

Page 1280, les douze premières lignes et la figure 2 doivent être placées après la 7<sup>e</sup> ligne de la page 1281.

3<sup>e</sup> ligne au-dessous de la figure 2, *au lieu de* *cis-trans (et), trans-cis (te) et trans-trans (il)*, *lire* *cis-trans (et) identique à trans-cis (tc) et trans-traus (tt)*.

Dans le tableau, 3<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* 3,133 et 96, *lire* 3,13 et 3,96.

---



---

*ERRATUMS.*

---

(*Comptes rendus* du 8 novembre 1965.)

Note présentée le 27 octobre 1965, de MM. *Raymond Quelet* et *Jean-Pierre Batt*, Synthèse de dérivés éthyléniques bromo-vératriques et étude de leur aptitude à former des réactifs de Grignard :

Page 3833, 7<sup>e</sup> ligne à partir du bas et dernière ligne et page 3834, 9<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* diméthoxy-3.4, *lire* diméthoxy-4.5.

---



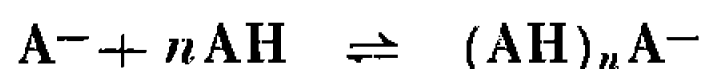
## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *La dissociation des phénols dans l'acétonitrile*. Note (\*)  
de M. JEAN JUILLARD, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons étudié la dissociation et les possibilités d'homoconjugaison de quelques phénols dans l'acétonitrile.

Le solvant utilisé a été purifié par la technique proposée par Billon <sup>(1)</sup>. Après rectification il présente une conductivité inférieure à  $5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et une teneur en eau de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$ .

Kolthoff et Coetzee <sup>(2)</sup> ont mis en lumière, par de nombreuses études, l'existence d'un équilibre d'association, dit d'homoconjugaison, dans l'acétonitrile :



se superposant à l'équilibre classique de dissociation :



L'allure des courbes de titrage conductométrique par une base faible d'une part, la spectrophotométrie d'autre part, nous ont permis de préciser les facteurs favorisant l'homoconjugaison des phénols. Le caractère non associé dans ce milieu de l'acide picrique et du dinitro-2.6 phénol est confirmé. Ce caractère ne semble pas lié à l'existence d'un pont hydrogène entre hydroxyle et groupe nitro en ortho. En effet les dinitro-2.5 et dinitro-2.4 phénols sont associés, alors que les dichloro-2.6 nitro-4 et dibromo-2.6 nitro-4 phénols ne le sont pas. L'encombrement stérique joue peut-être un rôle dans l'absence de conjugaison; les mesures effectuées ne nous permettent pas de préciser ce rôle. Elles montrent, par contre, que les possibilités d'association croissent pour les phénols étudiés avec la densité électronique sur l'atome d'oxygène. Les phénols acides forts sont peu associés.

L'étude potentiométrique de tampons constitués par le phénol en solution et un de ses sels d'ammonium quaternaire à la même concentration, nous a permis de déterminer les constantes de dissociation acide par la formule

$$pK_A = pH_{\frac{1}{2}} - \log \alpha - \log f_{A^-}$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dissociation du sel à la concentration considérée,  $f_{A^-}$  le facteur d'activité de l'anion. Les constantes de dissociation des sels sont voisines. Lors de la comparaison de deux tampons distincts de concentration identique, il est possible de considérer que les deux derniers termes de l'équation précédente sont égaux.



La connaissance de la constante de dissociation de l'acide picrique dans l'acétonitrile, déterminée par Kolthoff et Chantooni, permet donc de parvenir au  $\text{pH}_{1/2}$  à dilution infinie des autres phénols. Les auteurs cités ont proposé récemment, de substituer à la valeur 8,9 donnée précédemment par eux-mêmes, la valeur  $11,0 \pm 0,1$  à  $25^\circ\text{C}$  <sup>(\*)</sup>. Cette dernière valeur a été obtenue par potentiométrie et confirmée par spectrophotométrie et conductométrie.

Le  $\text{pH}_{1/2}^0$  se confond avec le  $\text{pK}_A$  si, et seulement si l'ion phénate n'est pas susceptible de s'associer avec plus d'une molécule d'acide.

Pour la mesure des potentiels des tampons, nous avons utilisé le couple électrode de verre à remplissage d'acétonitrile décrite par Desbarres <sup>(4)</sup>-électrode de Pleskov <sup>(5)</sup> (électrode  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  dans l'acétonitrile dont la jonction est constituée par une solution de perchlorate de tétraéthylammonium dans le solvant), couple relié à un pH mètre Radiometer 4. Les solutions sont placées, sous courant d'azote sec et décarbonaté, dans une cellule maintenue à  $25^\circ\text{C}$  par circulation de l'eau d'un thermostat.

Dans le tableau suivant, nous notons le sel utilisé pour la préparation du tampon, le caractère associé ou non (A. ou N.A.) du phénol et sa constante d'acidité.

Phénol.	Sel.	Association.	$\text{pH}_{1/2}^0$	$\text{pK}_{\text{eau}}$
Acide picrique.....	Tétraéthylammonium	N. A.	11,0	0,29
Dibromo-2.6 nitro-4....	Tétrabutylammonium	N. A.	14,0	3,38
Dichloro-2.6 nitro-4....	—	N. A.	14,3	3,55
Dinitro-2.4.....	—	A.	15,3	4,11
Dinitro-2.5.....	—	A.	17,5	5,22
Paranitra.....	—	A.	20,0	7,15
Orthonitra.....	—	A.	21,2	7,23

Les courbes représentatives de ces  $\text{pH}_{1/2}^0$  en fonction du  $\text{pK}_A$  dans l'eau pour les phénols non associés d'une part, pour les phénols associés d'autre part peuvent être assimilées à des droites. La pente de la seconde, de l'ordre de 1,7, est beaucoup plus forte que celle de la première, de l'ordre de 1,0. Pour les phénols présentant une homoconjugaison, la dissociation décroît donc beaucoup plus rapidement que dans l'eau. Elle est en moyenne  $10^{12}$  fois plus faible que dans l'eau pour les phénols étudiés.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> J.-P. BILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1960, p. 486.

<sup>(2)</sup> Par exemple : I. M. KOLTHOFF et M. K. CHANTOONI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3927 et 85, 1963, p. 2195; J. F. COETZEE et G. R. PADMANABHAN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1708.

<sup>(3)</sup> I. M. KOLTHOFF et M. K. CHANTOONI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4429.

<sup>(4)</sup> J. DESBARRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2103.

<sup>(5)</sup> V. A. PLESKOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 22, 1945, p. 351.

(Faculté des Sciences, Chimie générale,  
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cryométrique de la structure de la cryolithe liquide et dissoute (cryométrie dans le chlorure de baryum)*. Note (\*) de MM. **GEORGES PETIT** et **NGO TUANG**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'établissement de la structure de la cryolithe, soit à l'état dissous, soit à l'état de liquide pur de fusion, sont des déterminations fondamentales préalables à l'étude du mécanisme du dépôt électrolytique de l'aluminium par le procédé classique de Hérault.

La structure du liquide pur de fusion a été établie, à l'aide de diagrammes thermiques par Grotjheim <sup>(1)</sup>, voir aussi <sup>(2)</sup> et <sup>(3)</sup>.

Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude par voie cryométrique, et d'étudier tout d'abord la structure de la cryolithe dissoute, au voisinage de son point de fusion. Le passage par notre « principe de parallélisme » à la structure de son liquide pur de fusion, étant, si nous trouvons la structure de Grotjheim, une confirmation et du travail de cet auteur et de la validité de notre principe.

Nous noterons que cette étude est absolument parallèle à celle effectuée déjà par l'un d'entre nous pour le fluosilicate de potassium <sup>(4)</sup>.

Nous avons choisi comme solvant le chlorure de baryum dont le point de fusion est voisin de celui de la cryolithe ( $F_{1228^{\circ}\text{K}}$ ).

Les résultats ont été représentés par le diagramme de Raoult :

$$\Delta T = \frac{1}{K} \left( \frac{\Delta T}{ms} \right) = f(ms).$$

On constate :

a. la coupure totale à la limite de dilution infinie de la cryolithe en ses constituants ultimes;

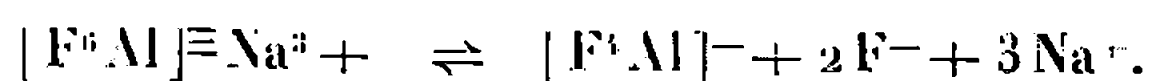
b. la non-formation, en conséquence, de cristaux mixtes;

c. la chaleur de fusion trouvée pour  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  est de 3926 cal/mol (la constante cryométrique est égale à 160), en parfait accord avec la valeur récente de A. S. Dworkin et M. A. Bredig <sup>(4)</sup> établie par calorimétrie (3900 cal/mole).

L'entropie de fusion est donc de 3,19.

Cette valeur donnant lieu à une théorie intéressante de la fusion de ce sel [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] ou nous expliquons ce résultat en admettant qu'intervient ici la dissymétrie cristalline déterminant une variation de structure du cristal au liquide.

A dilution finie, et en fonction des molarités croissantes, la courbe cryométrique s'affaisse lentement et tend, avec vraisemblance, vers un palier, ou tout au moins révèle un ralentissement sensiblement pour six particules. Ce qui correspond pour cette concentration non limite à la structure

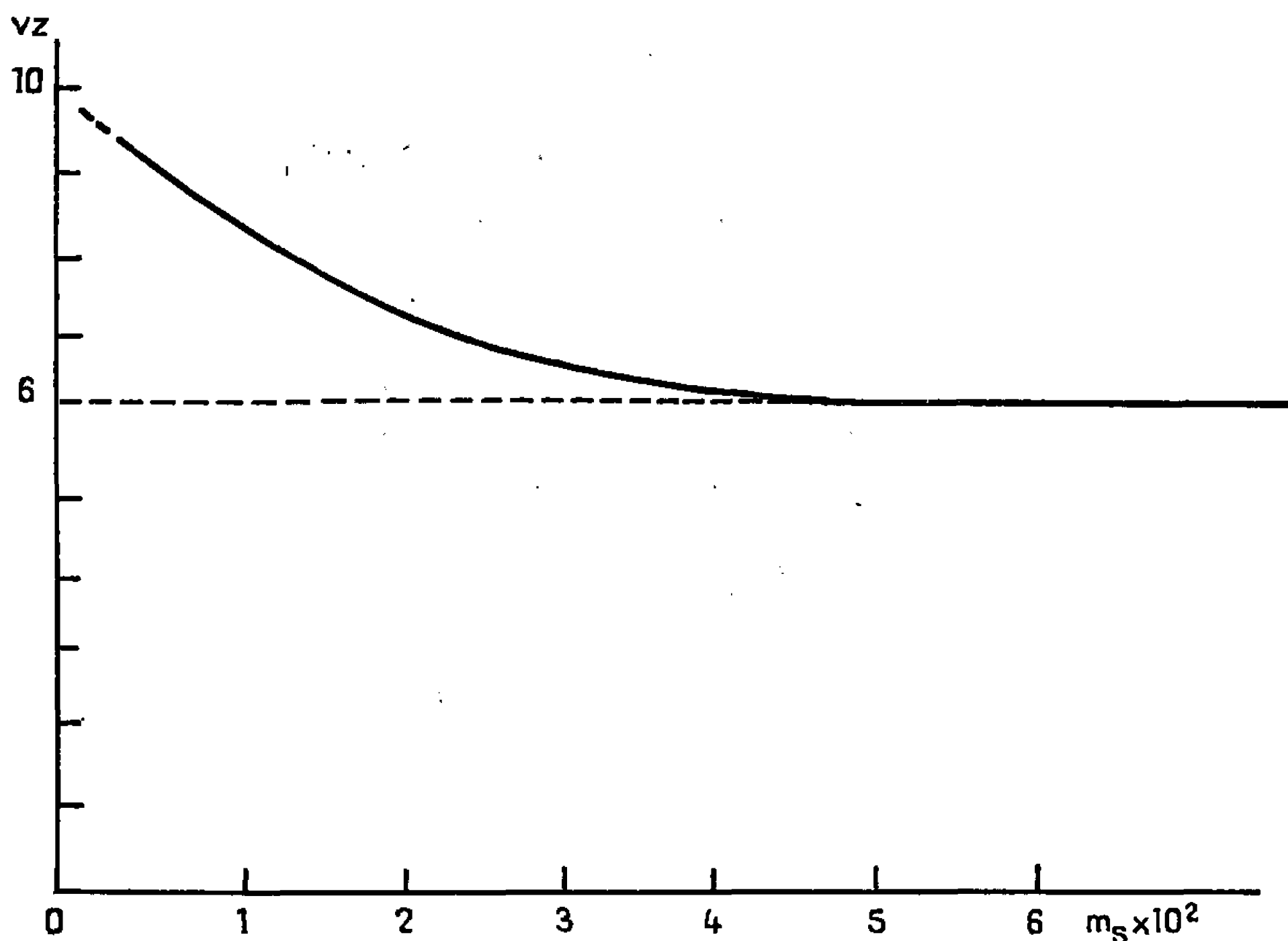




Ce fait s'explique si nous admettons l'hypothèse que cette courbe traduit la théorie d'Arrhénius [(<sup>5</sup>), (<sup>7</sup>)] par l'existence dans ce milieu d'un système complexe obéissant aux équilibres

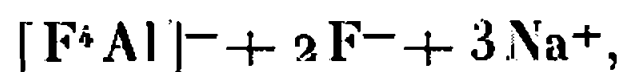


où dans ces conditions, les termes de droite de l'équilibre (1) représentent le système chimique prédominant à la température considérée. Les particules ultimes ( $F^-$  et  $Al^{+++}$ ), ne se formant notablement qu'aux dilutions extrêmes, ont une existence certaine, bien que leur concentration ne puisse être que très faible.



D'après le principe dit de « parallélisme » émis par l'un de nous [(<sup>5</sup>), (<sup>7</sup>)] toute particule donnée par une substance dissoute dans un solvant de référence, c'est-à-dire parfaitement connu, ne donnant aucun composé défini avec elle, existe de même dans cette substance lorsqu'elle est non plus dissoute mais fondue à l'état pur, et lorsque le solvant de référence fond à une température au plus égale à celle de la substance en étude.

Ainsi la cryolithe liquide pure fondue forme un système prédominant de structure



en présence des ions ultimes donc des ions  $Al^{+++}$ .

Ainsi nous avons ici le résultat important suivant :

a. pour la première fois, deux méthodes différentes, la méthode de Grjotheim et la notre concordent dans la détection structurale du système

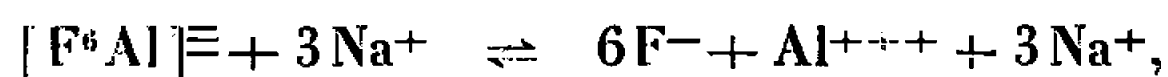


prédominant, ici  $[F^4Al]^- + 2F^- + 3Na^+$  à la température de fusion de la cryolithe;

b. cet accord révèle la validité, jusqu'ici à démontrer, de notre principe de parallélisme;

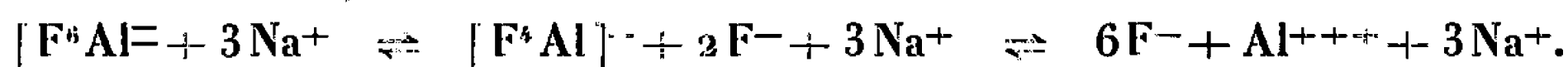
c. il existe en outre des ions ultimes, en particulier  $Al^{+++}$ , révélés par la seule cryométrie.

Nous avons dans un travail antérieur montré qu'il existe à  $1073^{\circ}K$ , un regroupement de la cryolithe dissoute faisant songer à une structure obéissant au schéma



où l'ion hexacoordonné formerait le système prédominant.

Dans le cas le plus général la structure de la cryolithe dissoute serait donc donnée par l'ensemble des schémas imbriqués.



Le système hexacoordonné étant le système prédominant vers  $800^{\circ}C$ , le système tétracoordonné vers  $1000^{\circ}C$ , le système complètement clivé devant se rencontrer à beaucoup plus haute température.

Dans l'exploration théorique du diagramme thermique complet de ces sels à anions complexes hexacoordonnés nous devons tenir compte des variations d'état du système prédominant en fonction de la concentration et de la température.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) K. GROTH, *Norske Videnskabs Sels Kabs Skrifter*, n° 5.

(<sup>2</sup>) FOSTER, *Ann. New York Acad. Sc.*, 79, art. 11, p. 919.

(<sup>3</sup>) E. H. HOWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2041.

(<sup>4</sup>) A. S. DWORKIN et M. A. BREDIG, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 697.

(<sup>5</sup>) G. PETIT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1956.

(<sup>6</sup>) G. PETIT et M<sup>lle</sup> BOURLANGE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2833.

(<sup>7</sup>) G. PETIT, *La cryométrie à haute température et ses applications*, Masson Paris, 1965.

(<sup>8</sup>) G. PETIT, *J. Chim. phys.*, 1964, p. 429.

(Laboratoire de Physique Générale, Sorbonne,  
1, rue Victor Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures directes des chaleurs spécifiques des liquides à volume constant.* Note (\*) de MM. FRITZ STECKEL et ANDRÉ CAGNASSO, présentée par M. Georges Champetier.

A. *Introduction.* — Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons montré que le microcalorimètre E. Calvet peut être utilisé pour la mesure précise des chaleurs spécifiques à pression constante à différentes températures.

Dans nos expériences, nous avons dans les deux cellules en opposition, un système à deux phases composé de liquide dégazé et de sa vapeur. En chauffant, il y a dilatation et évaporation du liquide.

Avec un calorimètre adiabatique, on doit introduire un facteur de correction dû à l'évaporation, mais dans notre méthode, un tel correctif est inutile, car quelques minutes après la coupure du courant Peltier, nous revenons à l'état initial; la température des cellules est la même au début et à la fin de l'essai, par suite de la suppression du flux thermique entre les enceintes internes et externes des éléments thermo-électrique.

Il faut, bien entendu tenir compte dans notre système de la différence de capacité calorifique des deux phases, qui entraîne une correction, insignifiante dans le cas des faibles pressions de vapeur, mais importante pour des pressions plus élevées.

D'autre part, nous mesurons, comme dans toutes les autres méthodes, la chaleur spécifique  $C_s$  du liquide sous sa propre vapeur saturée. D'après les équations thermodynamiques (<sup>2</sup>), on peut calculer les valeurs de  $C_p$  à partir des valeurs de  $C_s$ . Pour des pressions de vapeur n'exédant pas une atmosphère,  $C_s = C_p$  dans la limite de  $\pm 0,1\%$  ou moins.

Il est plus difficile de mesurer directement la chaleur spécifique à volume constant. Les valeurs actuelles de  $C_v$  sont obtenues généralement par des méthodes indirectes.

Le seul Mémoire que nous avons trouvé sur cette question est celui de Bryant et Jones (<sup>3</sup>) qui, travaillant avec un calorimètre adiabatique, ont obtenu des résultats avec une précision de 1 à 2 %, au terme d'importantes corrections exigées par la pression interne du liquide.

Le microcalorimètre E. Calvet nous a permis par contre de mettre au point une méthode précise de mesure directe de la chaleur spécifique à volume constant, par utilisation d'une cellule-pycnomètre.

B. *Description de la cellule-pycnomètre (figure).* — Le corps A de la cellule est en acier inoxydable, l'orifice O n'excède pas 1 mm de diamètre, et son étanchéité s'obtient grâce à une rondelle en téflon B introduite à



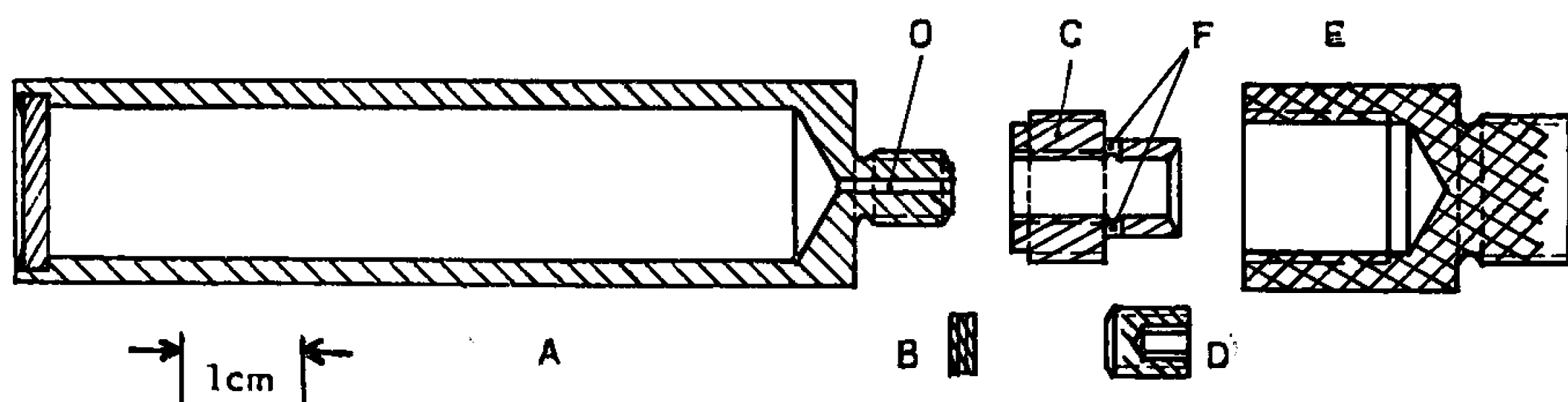
l'intérieur de la pièce C et serrée par la vis D. Le bouchon en téflon E sert de protection contre les fuites thermiques dans le calorimètre et permet la manœuvre des cellules. Deux orifices F permettent une évacuation totale.

C. *Méthode opératoire.* — Pour contrôler le fonctionnement de ce dispositif, nous avons mesuré  $C_v$  de l'eau naturelle, à partir de  $C_p$ ; la formulation que nous avons établie devient

$$\frac{C_v}{C_p} = \frac{m_{e1}^L}{m_p^L} - \left[ \frac{Q_v - Q_1}{Q_2 - Q_1} \frac{m_{e1}^L - m_{e2}^L}{m_{e1}^L} \right].$$

Les mesures de  $Q_1$  et  $Q_2$  sont calculées à partir de  $C_v$  comme nous l'avons déjà exposé. Nous remplissons pour cela la cellule-pycnomètre d'une quantité convenable de liquide que nous portons à ébullition. Nous fermons les cellules pendant le dégazage.

Pour mesurer  $Q_v$ , qui détermine  $C_v$ , on remplit au maximum la cellule d'eau. Celle-ci est admise dans un bloc thermorégulé à la *même température que le calorimètre*. Au cours de sa dilatation, l'excès de liquide contenu dans la cellule s'échappe grâce aux orifices F par bref desserrage de la vis D suivi immédiatement de l'obturation, ce qui empêche l'apparition de la phase vapeur dans la cellule. Le bloc est prévu pour assécher sous vide l'extérieur de la cellule.



Résultats. — Nous avons trouvé les valeurs suivantes qui sont en bonne concordance avec les valeurs  $C_v$  des tables calculées en 1914 par D. Tyrer <sup>(4)</sup> en partant des valeurs de  $C_p$  et des coefficients de compression. En 1959 M. Diaz Peña et M. L. McGlasham <sup>(5)</sup> ont confirmé la valeur de ces coefficients.

$t(^{\circ}\text{C})$ .	$C_v$ (cal/g. $^{\circ}\text{C}$ ) mesuré.	Erreur estimée.	$C_v$ lit.
37,7 . . . . .	0,9793	$\pm 0,0020$	0,9781
89,4 . . . . .	0,9068	$\pm 0,0027$	0,9065

D. *Conclusion.* — Notre méthode donne donc la possibilité de mesurer  $C_v$  avec une bonne précision, directement et sans correction en employant de faibles quantités de liquides (5 à 10 g).



La microcalorimétrie permet ainsi d'obtenir de façon précise  $C_p$  et  $C_v$ , valeurs fondamentales nécessaires pour de nombreux calculs thermodynamiques et statistiques.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) F. STECKEL, E. CALVET et A. CAGNASSO, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2095.

(<sup>2</sup>) G. N. LEWIS et M. RANDALL, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961, p. 64-65.

(<sup>3</sup>) M. O. BRYANT et G. O. JONES, *Proc. Royl. Phys. Soc. (London)*, B, 66, 1953, p. 421.

(<sup>4</sup>) D. TYRER, *J. Chem. Soc. (London)*, 103, 1913, p. 1675 et 105, 1914, p. 2534; *Z. Physik. Chem.*, 87, 1914, p. 169.

(<sup>5</sup>) M. DIAZ PEÑA et M. L. MCGLASHAM, *Trans. Faraday, Soc.*, 55, 1959, p. 2018.

(Institut Weizmann-Rehovoth, Israël  
et Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,  
26, rue du 141<sup>e</sup> R. I. A., Marseille, 3<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône.)



**ÉLECTROCHIMIE. — Étude voltammétrique de l'hexamétapol (HMPT). Déplacement des courbes cathodiques en fonction de la concentration en eau dans le cas d'une électrode de platine tournante.** Note (\*) de MM. JACQUES-ÉMILE DUBOIS, PIERRE-CAMILLE LACAZE et ALBERT MARIE DE FICQUELMONT, présentée par M. Henri Moureu.

A l'aide d'une électrode de comparaison du type  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  dans l'HMPT (1) et dans le cas de solutions  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  et de leurs mélanges, on étudie la variation du domaine d'électroactivité en fonction de la quantité d'eau présente dans le milieu. L'addition d'eau à une solution de  $\text{NaClO}_4$  provoque un déplacement des courbes  $\mathcal{E}_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}}$  vers les tensions positives, alors que dans les mêmes conditions les courbes  $\mathcal{E}_{\text{C,Pl}}^{\text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}}$  se déplacent en sens inverse et que les courbes  $\mathcal{E}_{\text{A,Pl}}^{\text{S}}$  restent inchangées. Une étude semblable effectuée avec les mélanges de ces deux sels met en évidence l'hydratation préférentielle de  $\text{Li}^+$  par rapport à  $\text{Na}^+$ .

Nous avons déterminé dans la Note précédente le domaine d'électroactivité du milieu HMPT en présence de différents sels alcalins et pour une teneur en eau moyenne de 300 mg par kg.

Dans la présente Note, on se propose d'étudier le déplacement des courbes  $\mathcal{E}_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}}$  et  $\mathcal{E}_{\text{C,Pl}}^{\text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}}$  en fonction de l'eau introduite dans le milieu. Nous nous plaçons pour cela en un point de ces courbes, à une densité de courant suffisamment élevée, choisie arbitrairement à  $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A chacun de ces points correspond une tension  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  mesurée par rapport à l'électrode  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  0,01 N, dont on suit la variation en fonction de la concentration en eau. Les résultats très différents observés dans le comportement de chacun de ces sels ont conduit à envisager la même étude pour une série de mélanges  $\text{NaClO}_4$  et  $\text{LiClO}_4$ .

1. VARIATION DE  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN EAU. — Plus le solvant est anhydre, plus la limite de réduction se rapproche de celle obtenue en présence de sel de lithium. L'addition progressive d'eau à la solution a pour effet de déplacer la courbe  $\mathcal{E}_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}}$  vers les tensions plus positives (fig. 1). En portant  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  en fonction de  $\log C_{\text{H}_2\text{O}}$ , les points expérimentaux s'alignent sur deux droites, dont le point d'intersection correspond à une concentration en eau égale à celle du sel. Ces mesures ont été effectuées dans le cas de solutions 0,1 et 0,2 N et ont conduit au même résultat.

Sur la figure 2, la tension  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  est représentée en fonction de  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ , dans le cas d'une solution  $\text{NaClO}_4$  0,1 N. Le point d'intersection des deux droites, relatives à  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = f(\log C_{\text{H}_2\text{O}})$  indique la formation de l'hydrate défini  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

2. VARIATION DE  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN EAU. — Avec  $\text{LiClO}_4$  0,1 N (eau initiale : 300 mg par kg), on observe une variation en sens inverse de la précédente dès l'addition des premières fractions d'eau ajoutée. Cette variation est cependant beaucoup plus



faible que précédemment. Ainsi dans le cas d'une solution  $\text{LiClO}_4$  0,1 N, après addition d'une quantité d'eau égale à 0,3 N, le potentiel  $(E_{\text{C, Pt}}^{\text{Li}^+ \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  varie de  $-3,65$  à  $-3,8$  V et reste constant jusqu'à une concentration en eau égale à 2,2 N. Une nouvelle variation de potentiel se produit pour une concentration en eau supérieure à 2,2 N, mais cette fois la décharge

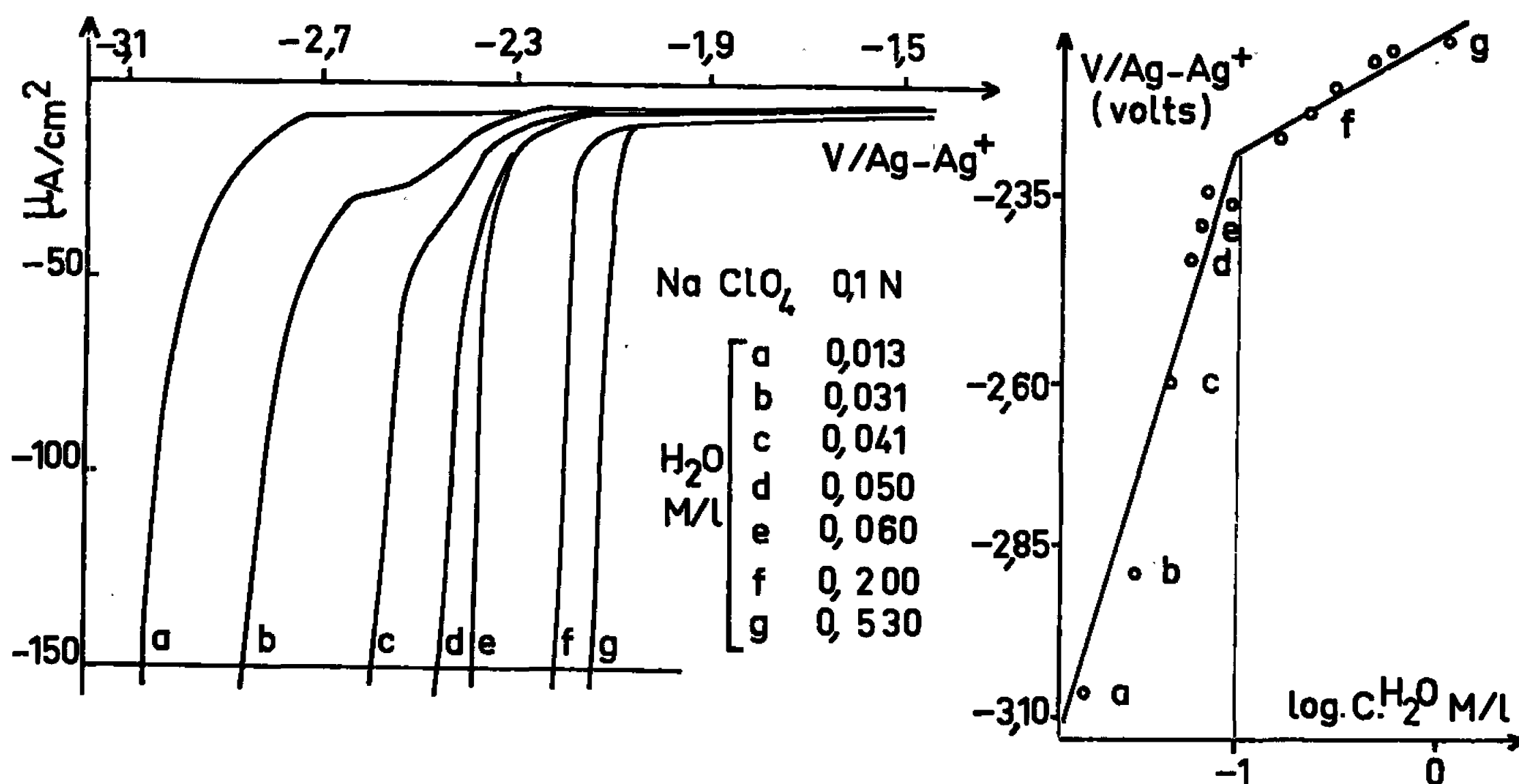


Fig. 1.

Fig. 2.

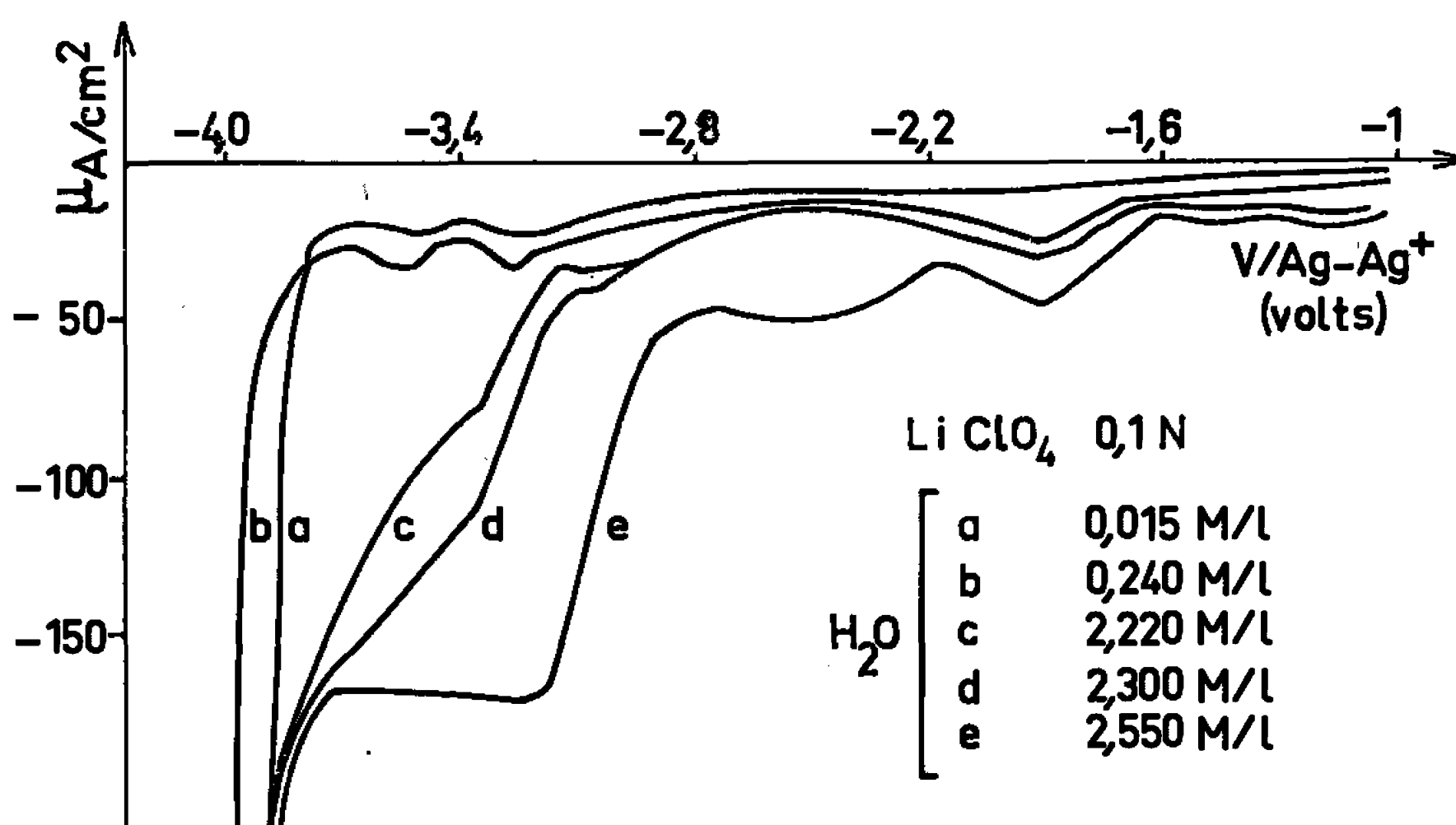


Fig. 3.

est beaucoup plus complexe, et semble faire intervenir plusieurs réactions électrochimiques, qui pourraient avoir pour origine une décomposition partielle du solvant. L'ensemble de ces résultats est traduit sur la figure 3, dans le cas d'une solution de  $\text{LiClO}_4$  0,1 N.

3. VARIATION DE  $(E_{\text{C, Pt}}^{\text{M, H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN EAU DANS LE CAS DES MÉLANGES DE SELS  $\text{LiClO}_4$  ET  $\text{NaClO}_4$ . — Les mélanges sont étudiés à concentration fixe en  $\text{LiClO}_4$  (0,1 N) et pour des



concentrations variables de  $\text{NaClO}_4$  (entre 0,01 et 0,4 N). La variation de  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  en fonction de la concentration en eau du solvant, permet les remarques suivantes :

1°  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  n'est pas égal, pour de faibles quantités d'eau, à — 2,4 V, comme on aurait pu s'y attendre mais varie entre — 3,7 V pour les faibles concentrations de  $\text{Na}^+$ , et — 3,4 V pour les fortes concentrations de  $\text{Na}^+$  (fig. 4).

2° A chaque mélange correspond une concentration d'eau déterminée qui provoque le brusque déplacement des courbes  $\mathcal{E}_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}}$ .

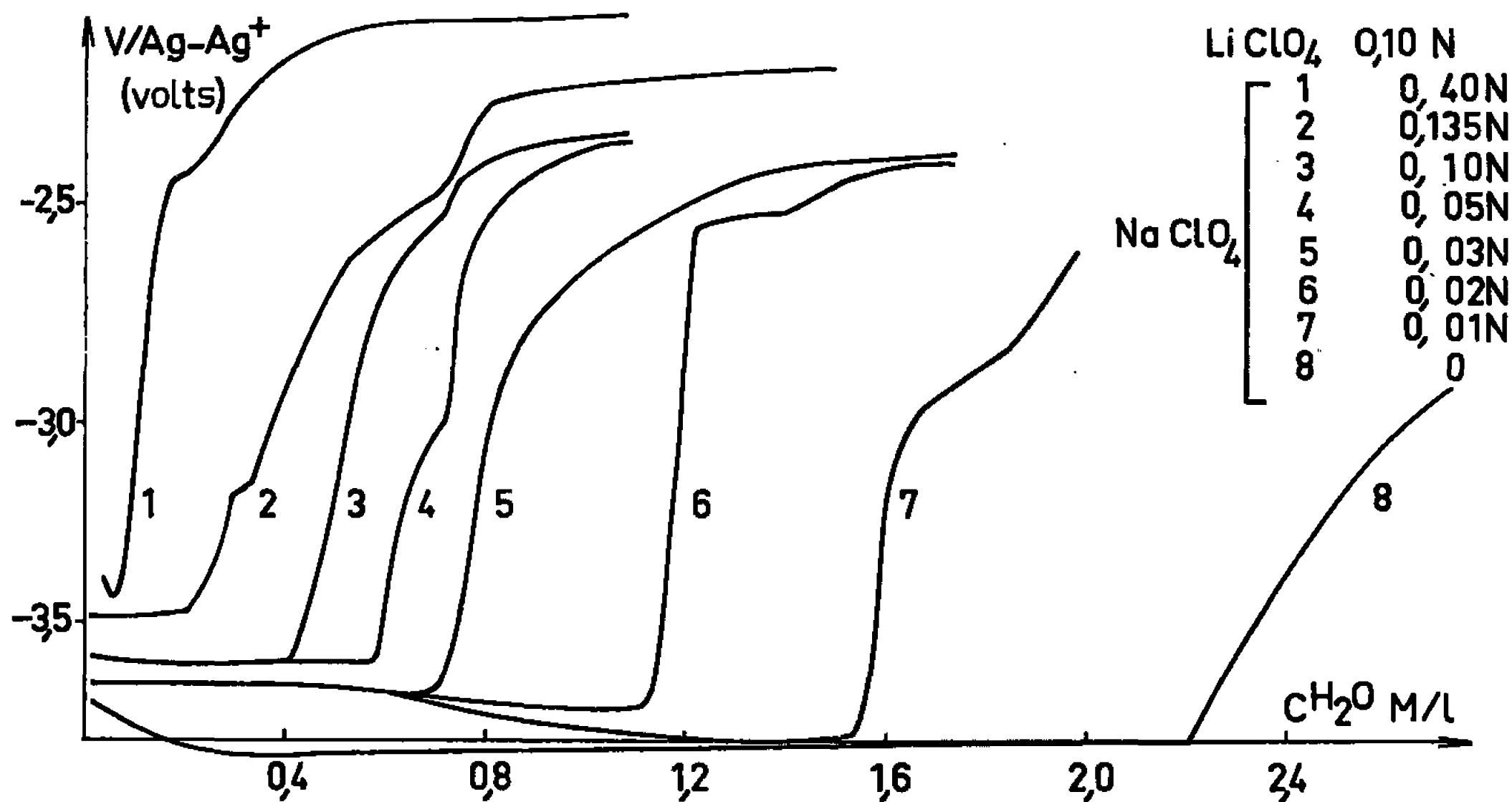


Fig. 4.

3° Cette variation de tension se produit pour une concentration d'eau d'autant plus élevée que la concentration en  $\text{NaClO}_4$  est plus faible. Ainsi, pour  $\text{NaClO}_4 = 0,01 \text{ N}$ , la concentration d'eau pour laquelle se produit le déplacement des courbes est égale à 1,6 N, alors que pour  $\text{NaClO}_4 = 0,4 \text{ N}$ , elle est égale à 0,1 N.

Les résultats obtenus pour les différents mélanges semblent indiquer que  $\text{Li}^+$  est hydraté de manière continue par l'eau contenue dans le milieu. Celui-ci aurait alors pour le sel de sodium, les propriétés d'un milieu rigoureusement anhydre, ce qui expliquerait que les courbes  $\mathcal{E}_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+}$  soient déplacées vers les potentiels très négatifs. Comme, d'autre part, le sel de sodium possède également une affinité pour l'eau, on conçoit qu'un équilibre s'établisse entre les sels de sodium et de lithium hydratés. Par suite, la brusque variation de  $(E_{\text{C,Pl}}^{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}})_{i=150}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$  consécutive à la formation de traces d'hydrate  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se produira pour une concentration en eau d'autant plus élevée que la concentration en  $\text{Na}^+$  est faible par rapport à celle de  $\text{Li}^+$ .



CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Elles seront décrites plus en détail par ailleurs. Les courbes courant-tension ont été obtenues à l'aide d'un montage classique à trois électrodes, en utilisant une électrode de platine tournante comme électrode de travail : vitesse de rotation, 1200 tr/mn ; diamètre du fil de platine, 8/10 de millimètre ; longueur utile, 5 mm. Celle-ci est traitée dans la flamme d'un bec Bunsen avant chaque tracé de courbe. La vitesse de polarisation de l'électrode est égale à 330 mV/mn.

L'hexamétopol a été distillé sous pression réduite (1 mm de mercure), en présence de sodium et de triphénylméthane <sup>(2)</sup>, puis distillé une deuxième fois sous atmosphère d'azote.

Bien qu'il soit prématuré d'anticiper du comportement général des solvants, il semble néanmoins que cette propriété de l'hexamétopol permet de le différencier parmi d'autres solvants, comme par exemple l'acétonitrile où un effet très différent a pu être observé.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) J.-E. DUBOIS, P. C. LACAZE et A. MARIE DE FICQUELMONT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 181.

(<sup>2</sup>) H. NORMANT, Communication personnelle.

(Laboratoire de Chimie organique physique,  
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5<sup>e</sup>.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du soufre sur la recristallisation du cuivre après un fort écrouissage.* Note (\*) de M. JACQUES LE HÉRICY, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la recristallisation du cuivre en fonction de sa pureté permet de mettre en évidence une influence très importante du soufre sur le phénomène. Le seuil d'action de cette impureté se situe aux environs de  $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-4}$  at. % S. Nous donnons de plus un tableau d'analyse des impuretés des différents cuivres étudiés, qui fait apparaître le soufre comme un oligoélément particulièrement actif.

Nous avons étudié la recristallisation du cuivre en fonction de sa pureté en effectuant nos expériences sur les cuivres suivants :

— Cuivre O.F.H.C., de titre approximatif 99,98-99,99 %, que nous avons refondu en creuset de graphite sous vide de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  mm de mercure. La purification de ce métal par électrolyse et par « zone fondue » nous a fourni les deux nuances suivantes :

— Cuivre de double électrolyse, préparé par la méthode de l'anode soluble en bain de sulfate de cuivre, et fondu sous vide comme précédemment ;

— Cuivre de « zone fondue » ( $ZF_3$ ), purifié en nacelle de graphite et sous atmosphère d'argon <sup>(1)</sup> (prélèvement effectué à 9-10 cm de la tête du lingot).

TABLEAU I.

*Teneur en impuretés des différents cuivres étudiés (en p. p. m. poids).*

Éléments.	O. F. H. C.	Double électrolysc.	$ZF_3$ (13-14 cm de tête).	Haute Pureté 99,999 %.	$ZFV_3$ .
Arsenic.....	1,1	—	0,04	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0006 \\ 0,0008 \end{array} \right\}$	$< 10^{-4}$
Antimoine.....	7 à 8	0,01	0,0007	$\left\{ \begin{array}{l} 0,01 \\ 0,025 \end{array} \right\}$	$< 10^{-4}$
Argent.....	9-10	6-7	2	$\left\{ \begin{array}{l} 0,04 \\ 0,10 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 0,01 \\ 0,02 \end{array}$
Or.....	0,03	$\leq 0,0001$	0,003	0,0008	$< 10^{-5}$
Mercure.....	0,07	—	0,10	0,05	0,04
Sodium.....	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} 0,04 \\ 0,02 \end{array} \right\}$	$< 10^{-3}$
Zinc.....	$< 0,05$	—	$< 0,05$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1 \\ 0,2 \end{array} \right\}$	$< 0,05$
Fer.....	2,7-2,9	0,4	2,9	0,4	0,5
Chrome.....	0,04	$\left\{ \begin{array}{l} 0,005 \\ 0,009 \end{array} \right\}$	—	0,004	0,002
Manganèse.....	0,05-0,06	—	0,04	0,0001	$< 10^{-4}$
Sélénium.....	0,09	—	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$
Soufre.....	$\sim 5$	$\sim 1,5$	$\sim 0,4$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2 \\ 0,17 \end{array} \right\}$	1/100
Phosphore.....	0,98	0,42	$< 0,01$	0,07	$\left\{ \begin{array}{l} 0,01 \\ 0,03 \end{array} \right\}$
Concentration totale.....	26 à 28	—	$\sim 5$	0,8 à 1,1	0,6 à 0,7



- Cuivre de Haute Pureté, de titre conventionnel 99,999 %.
  - Cuivre de « zone fondue verticale » <sup>(2)</sup>, préparé à partir du précédent.
- Le lingot dénommé ZFV<sub>s</sub> a subi 10 passages de « zone fondue » à la vitesse de 32 mm/h sous atmosphère argon-hydrogène <sup>(3)</sup>.

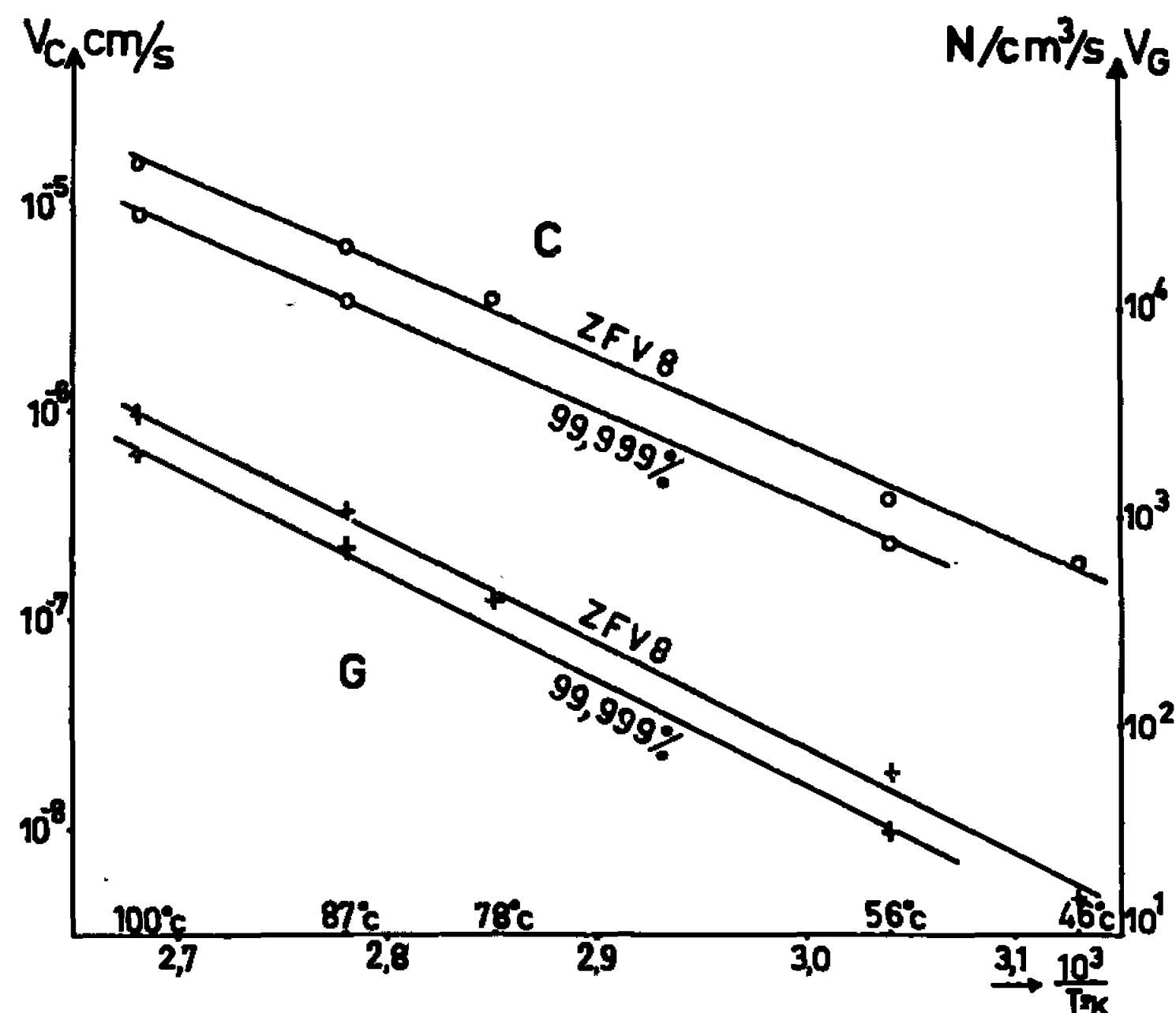


Fig. 1. — Variations, avec la température, des vitesses de germination  $V_G$  et de croissance  $V_C$  du cuivre de Haute Pureté (99,999 %) et du cuivre de « zone fondue verticale » (ZFV<sub>s</sub>).

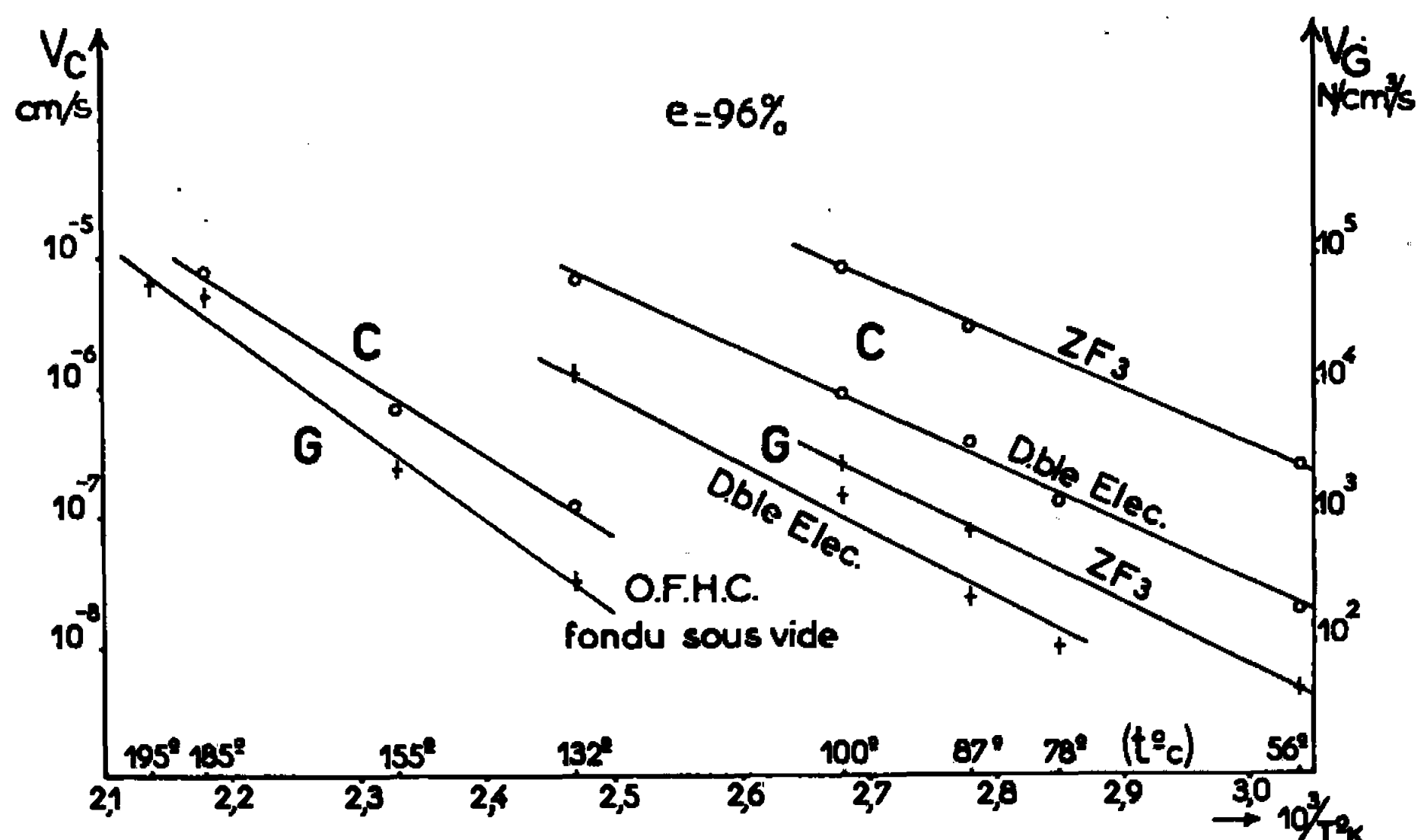


Fig. 2. — Variations, avec la température, des vitesses de germination  $V_G$  et de croissance  $V_C$  du cuivre O. F. H. C. purifié par zone fondue (ZF<sub>3</sub>), ou par électrolyse. Comparaison avec le métal d'origine.

Le tableau I donne les teneurs en impuretés des cuivres étudiés [analyse par activation aux neutrons <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>]. Le soufre apparaît comme une impureté principale sur les cuivres de départ (cuivre O.F.H.C. et cuivre de Haute Pureté). La purification par la méthode de la « zone fondue » permet



d'abaisser sa concentration à de très faibles valeurs (<sup>1</sup>). D'autre part, on avait déjà constaté que des cuivres contenant 6 à  $20 \cdot 10^{-4}$  at. % S ont des températures de recristallisation très élevées, de l'ordre de 200 à 250°C (<sup>1</sup>).

Après une réduction d'épaisseur de 96 % par laminage unidirectionnel, avec refroidissement à 0°C entre les passes, nous avons suivi la recristallisation par micrographie et déterminé la vitesse de germination et la vitesse de croissance des nouveaux grains à différentes températures

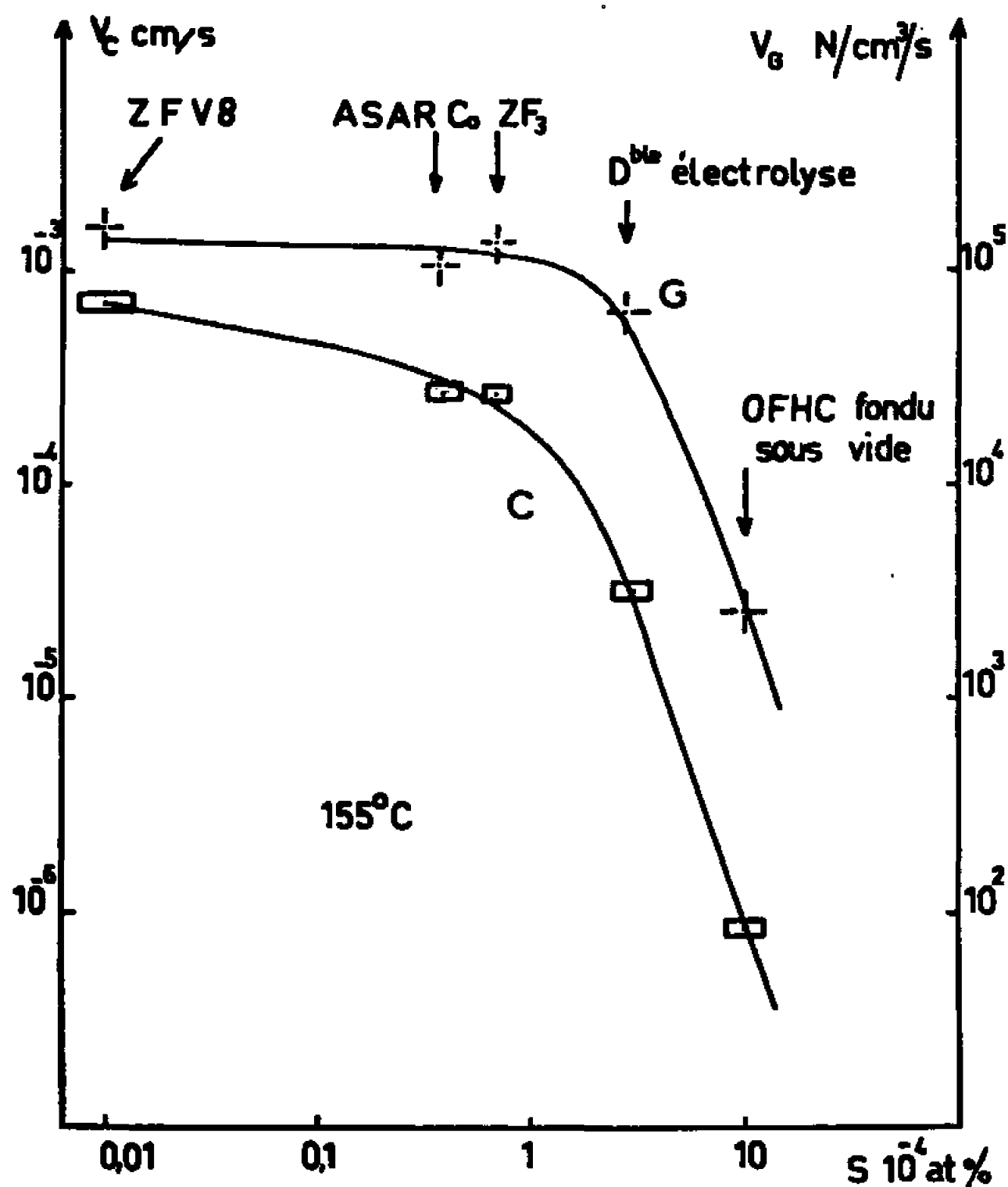


Fig. 3. — Variations de la vitesse de germination  $V_G$  et de la vitesse de croissance  $V_C$  à 155°C en fonction de la teneur en soufre des divers cuivres étudiés.

(entre 45 et 200°C) [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Les résultats sont présentés sur les graphiques des figures 1 et 2 qui montrent une recristallisation plus rapide sur les cuivres purifiés par « zone fondue » que sur les cuivres de départ. En particulier, la purification du cuivre O.F.H.C. a entraîné un abaissement notable du domaine de températures de recristallisation : de 130-200°C à 50-100°C (fig. 2).

Les résultats des dosages de l'argent et de l'antimoine nous ont laissé d'abord penser que ces éléments pouvaient avoir une influence sur la recristallisation (<sup>3</sup>). La mise au point ultérieure du dosage du soufre (<sup>4</sup>) nous a montré depuis que l'effet de ces impuretés est négligeable en comparaison de celui de ce métalloïde. On a constaté, par exemple, que l'aptitude à la recristallisation du cuivre de « zone fondue » ZF<sub>3</sub> ayant 0,6 à



$0,8 \cdot 10^{-4}$  at. % S est sensiblement identique sur des prélèvements contenant respectivement 0,5 et  $3 \cdot 10^{-4}$  at. % Ag. Par contre, les vitesses de germination et de croissance à une température donnée dépendent fortement de la teneur en soufre. La figure 3 est relative à la température de  $155^{\circ}\text{C}$ . Les vitesses indiquées ont été obtenues par extrapolation à  $155^{\circ}\text{C}$  des valeurs trouvées entre  $45$  et  $132^{\circ}\text{C}$  sur les divers cuivres, à l'exception du cuivre O.F.H.C. On remarque d'après ce diagramme que le seuil d'action du soufre sur la recristallisation se situe entre 1 et  $2 \cdot 10^{-4}$  at. % S et qu'au-delà de cette valeur les variations des caractéristiques de la recristallisation semblent continues <sup>(6)</sup>. Cette transition continue est conforme aux conclusions de la théorie de la recristallisation de Lücke et Detert <sup>(9)</sup> et s'observe également dans la recristallisation de l'aluminium contenant des traces d'argent <sup>(10)</sup>. Aux faibles teneurs en soufre correspond une faible énergie d'activation de la croissance (19 à 20 kcal/at-g). Au-delà du seuil d'action du soufre, cette énergie d'activation augmente avec la teneur en cet élément pour atteindre la valeur de 27 à 30 kcal/at-g dans le cas du cuivre O.F.H.C. fondu sous vide. Le soufre apparaît donc comme un oligoélément du cuivre, particulièrement actif sur la recristallisation au-dessus d'une teneur extrêmement faible de 1 à  $2 \cdot 10^{-4}$  at. %.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(1) J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1385.

(2) J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1509.

(3) J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1687.

(4) M. CUYPERS, *Thèse*, Paris, 1964, et *Ann. Chim.*, septembre-octobre 1964, p. 509-540.

(5) M. CUYPERS, J. LE HÉRICY, J. CUYPERS et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5494.

(6) J. LE HÉRICY, *Thèse*, Paris, 1965, et *Ann., Chim.*, 1966 (à paraître).

(7) J. S. SMART et A. A. SMITH, *Trans. A. I. M. E.*, 166, 1946, p. 144.

(8) J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1507.

(9) K. LÜCKE et K. DETERT, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 628.

(10) C. FROIS et O. DIMITROV, 7<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, Saclay, juin 1963, p. 181.

(Centre d'Étude de Chimie métallurgique  
du Centre National de la Recherche Scientifique,  
15, rue Georges-Urbain, Vilry, Val-de-Marne.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Attaque thermique d'une sous-structure de l'argent sous atmosphère  $H_2$ - $H_2S$ .* Note (\*) de M<sup>me</sup> JANINE PERDEREAU et M. GORDON E. RHEAD, présentée par M. Georges Chaudron.

Une structure de sous-joints est révélée lorsque l'argent polycristallin est traité dans des mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène de teneur en  $H_2S$  inférieure à celle de formation du sulfure d'argent, à des températures comprises entre 600 et 900°C. Les intersections des sous-joints avec la surface apparaissent sous formes de sillons ou de bourrelets. On suppose que la formation des bourrelets est provoquée par la dissolution du soufre qui diffuse dans le métal le long du sous-joint.

Au cours d'une étude de l'effet de  $H_2S$  sur l'autodiffusion de l'argent <sup>(1)</sup>, nous avons observé que l'attaque thermique de certains échantillons traités dans des mélanges  $H_2$ - $H_2S$ , de teneur en  $H_2S$  inférieure à celle de formation

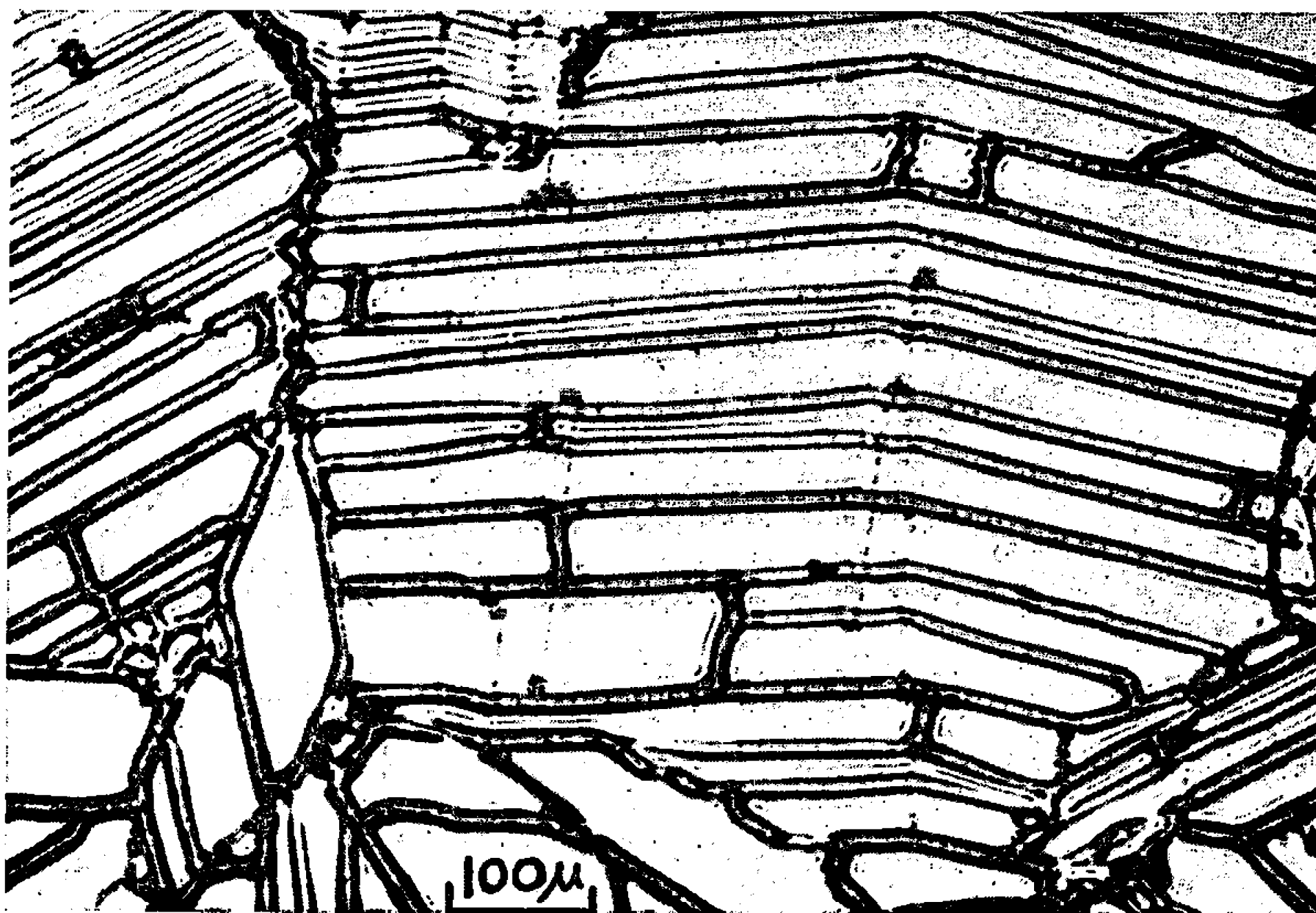


Fig. 1. — Sous-structure sur l'argent polycristallin; traitement : 20 h; 760°C;  $PH_2S/PH_2 = 9\%$ .

du sulfure, mettait en évidence une structure de sous-joints qu'on n'observe pas sous hydrogène pur. Nous nous proposons de décrire les grandes lignes de ce phénomène.

Les échantillons (argent Johnson Matthey 99,999 %) en feuille laminée, de dimension  $1 \times 1 \times 0,02$  cm étaient polis mécaniquement puis électrolytiquement <sup>(2)</sup>. Un recuit de 30 mn sous 100 torr d'hydrogène pur, généralement à 850°C, provoquait la recristallisation de l'échantillon. Il était ensuite soumis à un traitement dans un mélange  $H_2S$ - $H_2$  de composition



choisie entre 1 et 20 %  $\text{H}_2\text{S}$ , à des températures comprises entre 600 et 900°C, à une pression de 100 torr. Les techniques expérimentales ont déjà été décrites (<sup>1</sup>).

La sous-structure observée au microscope se manifeste sous forme de traces rectilignes, dessinant un réseau rectangulaire (*fig. 1*). Elle apparaît dans les premières minutes du recuit et se stabilise rapidement. Les traces sont rectilignes et parallèles dans chaque cristal et nous pouvons penser qu'il s'agit de sous-joints avec des orientations particulières d'énergie minimale. D'autre part, à leurs intersections les directions des traces ne

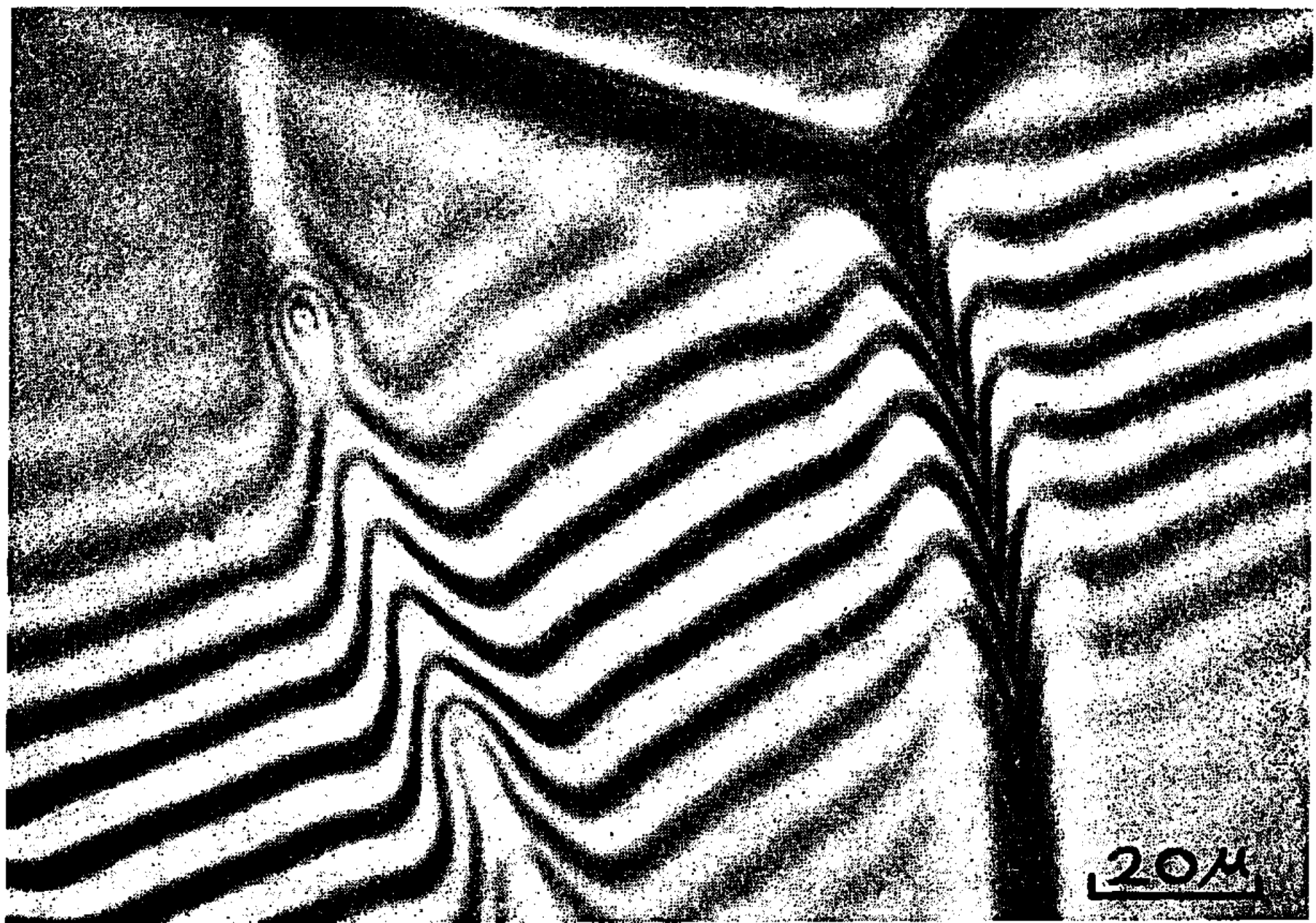


Fig. 2. — Observation interférentielle d'un bourrelet (*gauche*) et d'un joint de grain (6 h; 760°C;  $\text{PH}_2\text{S}/\text{PH}_2 = 21\%$ ).

Un intervalle de frange = 0,30  $\mu\text{m}$ .

subissent pas de changement notable et il en est de même pour les intersections des traces avec les joints des grains; ce comportement indique que les énergies des sous-joints sont très faibles.

Ces observations nous portent à croire que la structure consiste en de véritables parois de dislocations, divisant les grains des échantillons en sous-cristaux légèrement désorientés. En outre, des expériences à 600°C ont révélé des sous-joints très fins, rectilignes, constitués d'un alignement de points distants de l'ordre de 1  $\mu$ . Si nous supposons que chaque point représente l'émergence d'une dislocation, le modèle d'un joint comme série de dislocations nous donne une désorientation à travers le sous-joint de l'ordre de 1 mn. Cette valeur correspond à celle généralement admise pour ce type de sous-structure.



Les aspects généraux de la structure sont assez nets et comparables à ceux observés par Oudar <sup>(3)</sup> sur le cuivre, mais les détails cristallographiques restent à préciser. L'étude de l'orientation des cristaux, par mesure des angles entre les joints de macles, n'a révélé aucune signification cristallographique pour les traces des sous-joints.

Alors que la sous-structure est bien stable vis-à-vis des déplacements latéraux, la topographie perpendiculaire à la surface évolue en fonction du temps. Nous avons suivi cette évolution à l'aide de la microscopie interférentielle. Pour les recuits courts, le phénomène est complexe, les sous-joints apparaissent en relief ou en creux suivant le traitement méca-

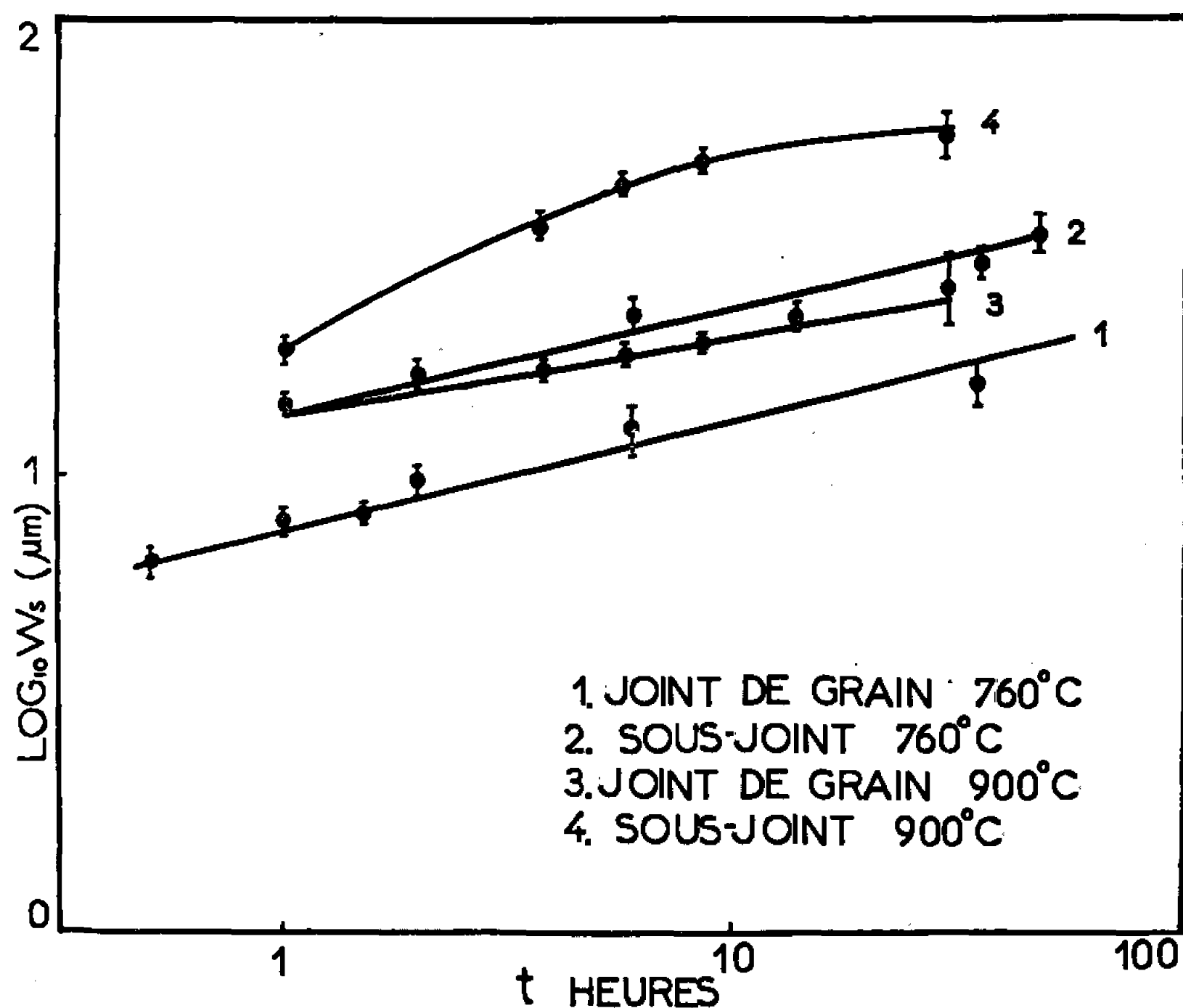


Fig. 3. — Largeur,  $W_s$ , des joints de grain et des bourrelets en fonction du temps.

nique antérieur de l'échantillon. Toutefois, pour les hautes températures, la structure se manifeste par des bourrelets de plusieurs microns de hauteur, bordés de part et d'autre par un léger sillon. Ce profil est prévu par la théorie des topographies régie par la capillarité <sup>(4)</sup>. La figure 2 montre un tel bourrelet à côté du sillon d'un joint de grain. Des bourrelets semblables ont été observés par Mykura <sup>(5)</sup> sur les joints de grain du nickel impur. La largeur des bourrelets, définie par la distance entre les faibles sillons, a été suivie parallèlement à celle des sillons des joints de grain, ceci sur deux échantillons traités l'un à 760°C sous 19 %  $\text{H}_2\text{S}$ , l'autre à 900°C sous 21 %  $\text{H}_2\text{S}$ . Les résultats sont réunis sur la figure 3. Après une courte période de formation, les bourrelets s'élargissent tandis que leur hauteur



diminue. A  $760^{\circ}\text{C}$ , l'élargissement des sillons des joints de grains et des bourrelets suit une loi en  $t^{1/4}$ , ce qui caractérise un transport de masse par diffusion superficielle. A  $900^{\circ}\text{C}$ , l'exposant de  $t$  est légèrement inférieur à  $1/4$  à cause de l'influence plus importante de la diffusion en volume.

Des mesures de perte par évaporation à  $760^{\circ}\text{C}$  ont montré que la couche évaporée est insignifiante par comparaison avec la hauteur des bourrelets, ce qui conduit à admettre que la matière provient de l'intérieur du métal par diffusion le long des sous-joints. Il est, d'autre part, bien établi qu'il y a ségrégation de soufre dans les sous-joints <sup>(\*)</sup>; on peut donc supposer que la montée du métal le long du sous-joint est provoquée par la diffusion du soufre en sens inverse. (Aucun effet n'étant observé au niveau des joints de grain, il est très vraisemblable que le soufre diffuse différemment dans les joints à grande désorientation.)

L'attaque thermique des sous-joints consiste donc en un courant rapide de métal de l'intérieur vers la surface, ce transfert de matière ayant lieu principalement pendant la première heure de traitement. Le bourrelet ainsi formé s'aplatit ensuite par diffusion en surface.

Cette étude suggère un certain nombre de problèmes à résoudre de façon plus précise : caractéristiques cristallographiques des sous-joints, mécanisme de montée du métal, rôle possible des lacunes comme l'a suggéré Mykura <sup>(\*)</sup>. Elle conduit à se demander si un traitement sous atmosphères faiblement sulfurantes peut fournir une méthode générale pour révéler les sous-joints dans les métaux.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> G. E. RHEAD et J. PERDEREAU, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1929.

<sup>(2)</sup> F. CABANE-BROUTY et B. RUZE, *Métaux, Corrosion Industries*, 1964, p. 343.

<sup>(3)</sup> J. OUDAR, *Colloque international sur les processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux* (*Mémoires scient. Rev. Metall.*, 62, 1965, p. 53).

<sup>(4)</sup> W. W. MULLINS, *Metal Surfaces, Structure, Energetics and Kinetics* (A.S.M.-A.I.M.E. Symposium, New-York), 1962, p. 58.

<sup>(5)</sup> H. MYKURA, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 907.

<sup>(6)</sup> F. BOURELIER et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4355.

(Laboratoire de Chimie Appliquée,  
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



MÉTALLURGIE. — *Conditions électrochimique et structurale d'initiation de la fissuration par corrosion sous tension de fils d'acier non allié à 0,8 % C.*  
Note (\*) de M<sup>me</sup> MARCELLE BRACHET, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions électrochimiques d'essais de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide <sup>(1)</sup> sont différentes des conditions de rupture en service des fils d'acier à haute résistance pour béton précontraint. Un nouvel

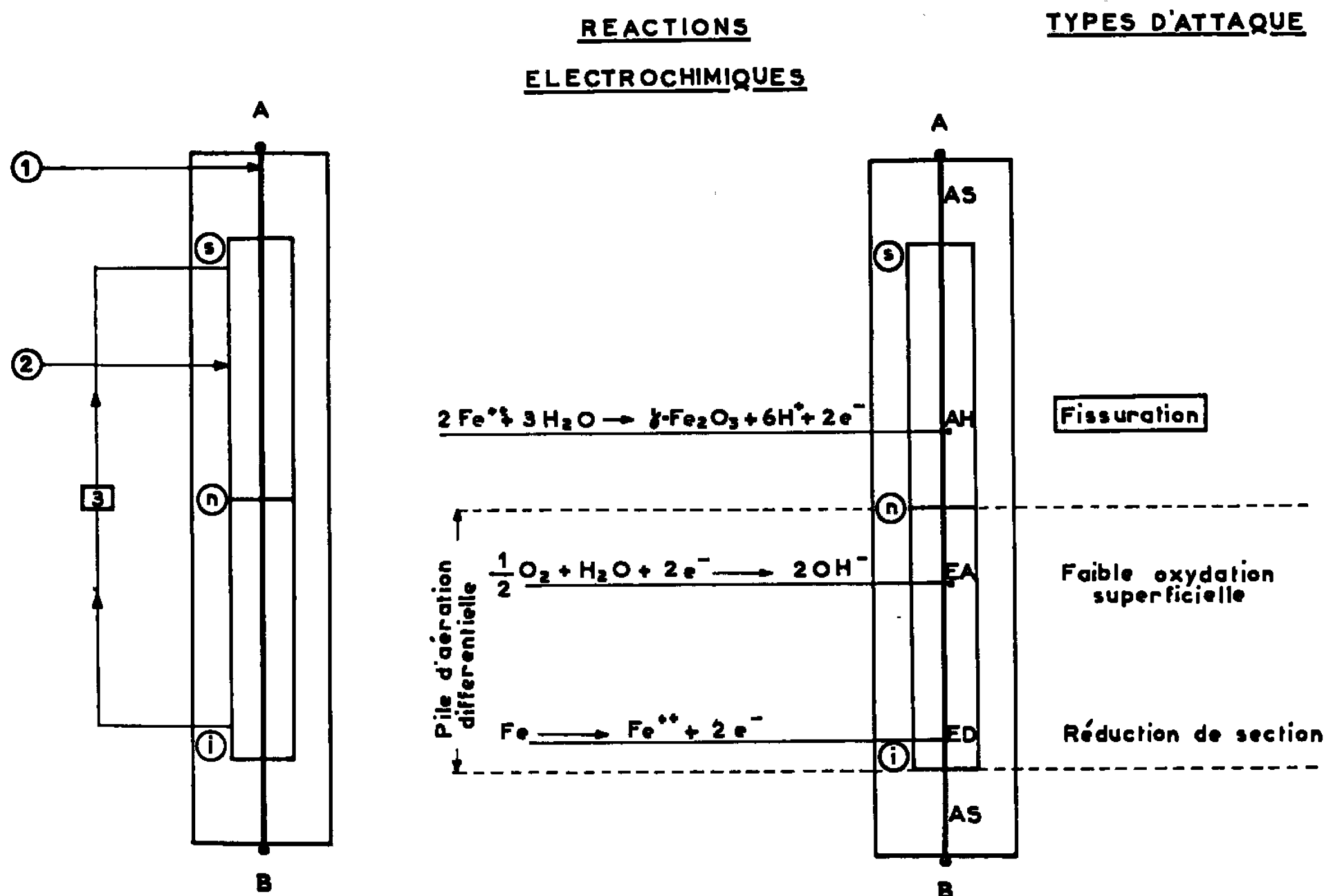


Fig. 1.

Fig. 1. — Schéma du dispositif d'essai de corrosion sous tension.

Fig. 2.

Fig. 2. — Schéma des conditions d'essai de corrosion.

essai de corrosion sous tension <sup>(2)</sup> nous a permis de provoquer la fissuration en milieu neutre et à la température ambiante de ces fils d'acier non allié à 0,8 % de carbone environ durci par trempe isotherme bainitique ou par trempe à l'huile et revenu.

Cet essai est représenté schématiquement sur la figure 1 : un fil brut (1) constituant l'éprouvette est sollicité en traction pure par déformation imposée entre les ancrages A et B. Il est immergé partiellement dans l'eau distillée d'une enceinte étanche (2) en matière plastique. L'eau distillée circule en circuit fermé : une pompe (3) l'aspire au niveau inférieur (i) de l'enceinte et la refoule au niveau supérieur (s) d'où elle retombe en



finies gouttes sur le niveau d'eau ( $n$ ) maintenu constant. Dans un tel essai, l'éprouvette en tension est donc exposée successivement de l'ancrage A à l'ancrage B, aux atmosphères d'air sec AS, d'air humide AH, d'eau distillée aérée EA puis désaérée ED indiquées sur la figure 2.

Le contrôle de l'évolution en cours d'essai du pH de l'eau et du potentiel d'électrode de l'éprouvette en différents points des zones AH, EA et ED permettent de préciser les différentes réactions mises en jeu :



Fig. 3. — Micrographie  $\times 1000$ .

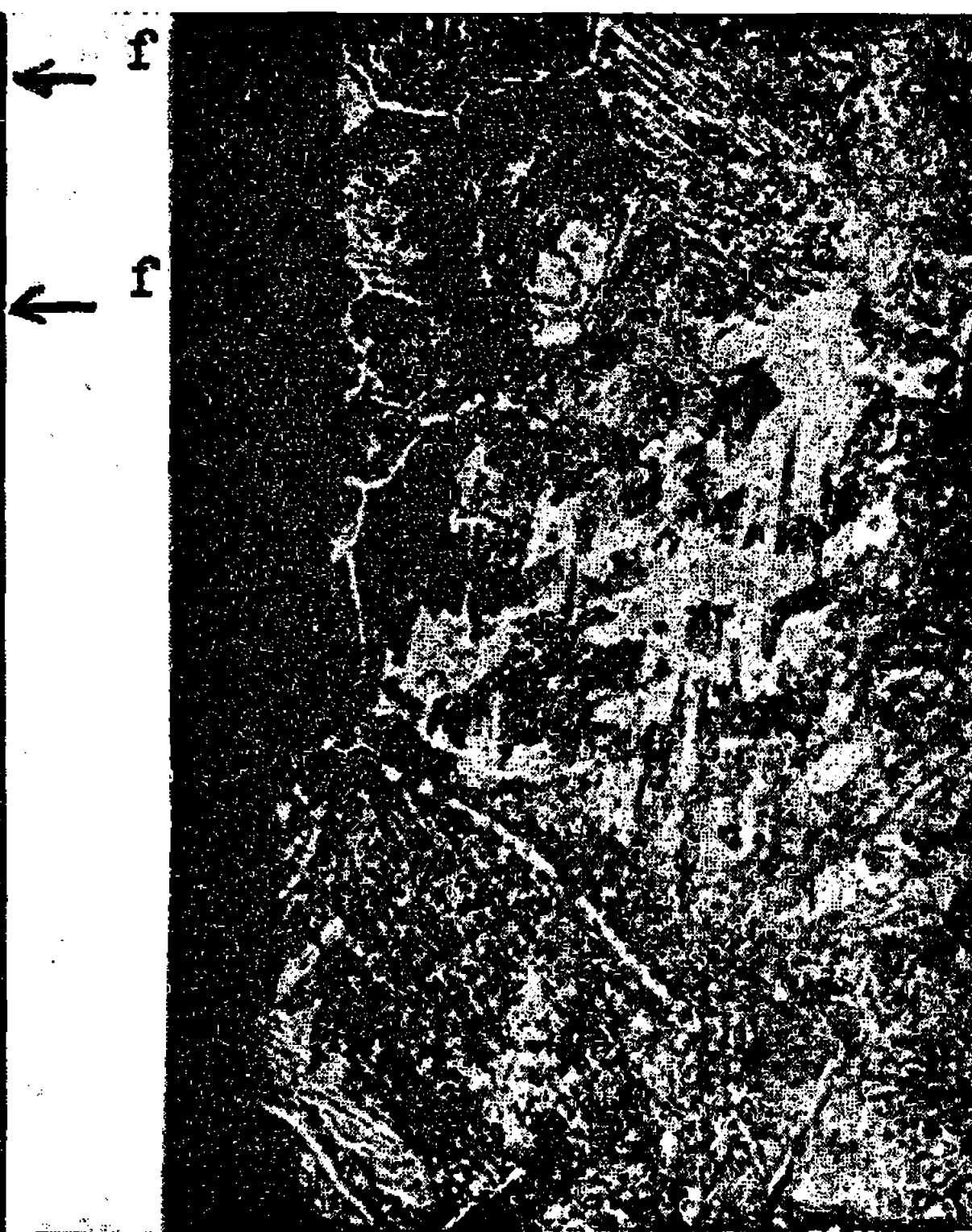


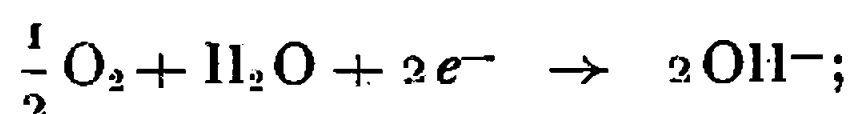
Fig. 4. — Micrographie  $\times 1000$ .

Fig. 3. — Microfissures ( $f$ ) localisées dans le réseau ferritique de la structure superficielle biphasée.

Fig. 4. — Structure superficielle de l'acier à 0,8 % C traité par trempe isotherme bainitique.

— dans la partie du fil exposée à l'eau, se forme une pile d'aération différentielle :

zone EA, réaction cathodique :



zone ED, réaction anodique :



La réduction de l'oxygène dans l'eau aérée se traduit par l'augmentation du pH de l'eau, et la dissolution de l'acier dans l'eau désaérée



provoque la mise en suspension d'oxyde de fer dans l'eau. Nous n'avons pas encore pu mesurer la concentration en ions ferreux mais, étant donné que l'eau circule du point bas (*l*) où sont émis les ions  $\text{Fe}^{++}$ , au point haut (*s*), il est probable que les gouttes d'eau de la zone d'air humide contiennent des ions  $\text{Fe}^{++}$ ;

— dans la partie du fil exposée à cette atmosphère AH les valeurs du potentiel ( $-210$  à  $-240$  mV/E. C. S.) indiquent que la surface est passivée. D'après des études récentes (<sup>3</sup>), le film passif doit être constitué d'une couche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recouverte de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  qui provient de la réaction



La fissuration de l'acier, après quelques jours d'essai, apparaît *exclusivement* dans cette partie du fil exposée à l'air humide au-dessus du niveau d'eau.

La micrographie de la figure 3 montre la morphologie de la fissuration dans la phase d'initiation : les microfissures sont localisées dans le fin réseau ferritique qui enserme les grains bainitiques de la couche superficielle. Une telle structure biphasée (*fig. 4*) est hétérogène mécaniquement et électrochimiquement : d'une part, la limite élastique de la ferrite est inférieure à celle des grains de bainite ou sorbite adjacents, donc les lisérés ferritiques perpendiculaires à la sollicitation sont seuls déformés plastiquement aux contraintes inférieures à la limite élastique globale du fil d'acier (<sup>4</sup>), d'autre part le liséré ferritique joue le rôle d'anode par rapport aux grains adjacents composés de carbures et peut se dissoudre sélectivement dans l'eau.

De nos essais il ressort que :

1° Une atmosphère *confinée d'air humide et d'eau saturée d'oxyde de fer* est susceptible de provoquer la rupture à la température ambiante de fils d'acier à haute résistance sollicités en traction pure par déformation imposée. La fissuration du fil se produit dans les zones où la surface est passivée.

2° Les amorces des fissures sont localisées dans les lisérés ferritiques de la structure superficielle biphasée, normaux à la sollicitation. Le rôle de ces hétérogénéités de la structure superficielle serait donc de rompre le fil passif en se déformant plastiquement de façon préférentielle.

Ainsi, le mécanisme d'initiation des fissures des fils d'acier à haute résistance exposés à une atmosphère confinée humide serait bien celui de la corrosion sous tension proprement dite, *qui précède la fragilisation par l'hydrogène* particulièrement étudiée par Bastien (<sup>5</sup>) et Hache (<sup>6</sup>).

Dans la phase de propagation des fissures en effet, il est vraisemblable que l'hydrogène, libéré par la réaction d'oxydation au fond de la fissure,



fragilise l'acier en ce point, et favorise le développement de la fissure en empêchant l'adaptation plastique à fond d'entaille.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) Compte rendu de réunion de la Commission des Fils de Précontrainte à l'I.R.S.I.D., 26 mars 1965.

(<sup>2</sup>) Compte rendu du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées présenté à la réunion du 26 mars 1965.

(<sup>3</sup>) M. NAGAYAMA et M. COHEN, *J. Electr. Soc.*, 110, n° 6, 1963, p. 670.

(<sup>4</sup>) D. EMTER et E. MACHERAUCH, *Archiv für Eisenhüttenwesen*, 9, 1964, p. 909.

(<sup>5</sup>) P. BASTIEN, *Colloque CEFRACOR*, avril 1965.

(<sup>6</sup>) A. HACHE, *Colloque de la Commission R.I.L.E.M.* à Vexham Springs (septembre 1965).

(Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,  
58, boulevard Lefebvre, Paris, 15<sup>e</sup>.)



THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur la précision des méthodes de tracé des diagrammes d'équilibre de phases des alliages binaires.* Note (\*) de MM. **GEORGES MASSART**, **PIERRE DESRÉ** et **ÉTIENNE BONNIER**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs analysent et comparent la précision des méthodes de tracé des diagrammes d'équilibre de phases des alliages binaires. La comparaison est établie entre l'analyse thermique simple et différentielle et l'analyse potentielle qui consiste à suivre la variation du potentiel chimique d'un constituant au cours de la transformation liquide-solide.

La précision de toute méthode de tracé des diagrammes d'équilibre liquide-solide est d'autant plus grande que la variation de la grandeur indicatrice choisie présente une discontinuité plus marquée lorsque se produit la solidification de l'alliage.

En analyse thermique simple ou différentielle, la cause de cette discontinuité est la variation de l'enthalpie du système lors de la solidification,  $\partial H$ , que nous calculons.

Soient :

$n$ , le nombre d'atomes contenus dans l'alliage (A, B) à étudier;

$x_B$ , sa teneur en élément B et  $x_{B_s}$  celle de la phase solide;

$C$ , la capacité calorifique de l'alliage.

A la température  $T$  l'alliage est liquide, à la température  $T - dT$  il contient deux phases : l'une liquide de concentration  $x_B - dx_B$ , l'autre solide de concentration  $x_{B_s}$ . La quantité de solide apparu est  $n[dx_B/(x_{B_s} - x_B)]$  et la quantité de liquide restant est

$$n \frac{x_{B_s} - x_B - dx_B}{x_{B_s} - x_B},$$

$$\frac{\partial H}{n} = H_{(A,B),x_B-dx_B} - H_{(A,B),x_B} + \frac{dx_B}{x_{B_s} - x_B} [H_{(A,B),x_{B_s}} - H_{(A,B),x_B-dx_B}].$$

Or

$$H_{(A,B),x_B-dx_B} - H_{(A,B),x_B} = -dH = -c dT - \frac{\partial H}{\partial x_B} dx_B, \quad \text{avec } c = \frac{C}{n}.$$

L'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases en présence à la température  $T - dT$  conduit, après dérivation, aux relations

$$\bar{H}_{\ll B \gg} - \bar{H}_{(B)} = \frac{T}{\rho_l} \left[ \frac{\rho_l}{\rho_s} \frac{\partial \bar{G}_{\ll B \gg}}{\partial x_{B_s}} - \frac{\partial \bar{G}_{(B)}}{\partial x_B} \right]$$

et

$$\bar{H}_{\ll A \gg} - \bar{H}_{(A)} = \frac{T}{\rho_l} \left[ \frac{\rho_l}{\rho_s} \frac{\partial \bar{G}_{\ll A \gg}}{\partial x_{B_s}} - \frac{\partial \bar{G}_{(A)}}{\partial x_B} \right],$$

avec  $\rho_l = dT/dx_B$ , pente du liquidus et  $\rho_s = dT/dx_{B_s}$ , pente du solidus.



La combinaison de ces deux équations conduit à

$$H_{(A,B)x_B} - H_{(A,B)x_B - dx_B} = (x_B - x_B - dx_B) (\bar{H}_{((B))} - \bar{H}_{((A))}) + \frac{T}{\rho_l} \frac{x_B - x_B}{1 - x_B} \frac{\partial \bar{G}_{((B))}}{\partial x_B},$$

d'où

$$\frac{\partial H}{n} = - \left[ c + \frac{T}{\rho_l^2 (1 - x_B)} \frac{\partial \Delta \bar{G}_{((B))}}{\partial x_B} \right] dT.$$

Notons que cette expression est générale, qu'il y ait ou non solution solide.

En analyse thermique simple, le début de la solidification de l'alliage est marqué par une discontinuité de la courbe température  $T$  en fonction du temps  $t$ . Immédiatement avant le début de la solidification, l'équation différentielle de la courbe de refroidissement s'écrit, suivant la loi de Newton,  $dT/dt = -K[(T - T_a)/c]$ , où  $K$  est une constante et  $T_a$  la température ambiante.

Aussitôt après le début de la transformation, on peut écrire

$$c \frac{dT}{dt} = -K(T - T_a) + \frac{\partial H}{n} \frac{1}{dT}, \quad \text{d'où} \quad \frac{dT}{dt} = - \frac{K(T - T_a)}{2c + \frac{T}{\rho_l^2 (1 - x_B)} \frac{\partial \Delta \bar{G}_{((B))}}{\partial x_B}}.$$

La précision est d'autant meilleure que la pente de la courbe de refroidissement est plus forte avant le début de la solidification et plus faible après; il faut donc que  $\rho_l$  et  $c$  soient faibles,  $x_B$  et  $\partial \Delta \bar{G}_{((B))}/\partial x_B$  forts et  $T$  élevée.  $\rho_l$  et  $\partial \Delta \bar{G}_{((B))}/\partial x_B$  ne sont pas indépendants, cependant l'examen de leurs valeurs respectives est justifié par le fait que celles-ci peuvent être déterminées expérimentalement à partir des seules solutions liquides.

En analyse thermique différentielle, on enregistre la différence de température  $\Delta T$  entre la température  $T$  de l'échantillon et la température  $T'$  du témoin en fonction de  $T'$ ; il faut étudier la variation de  $d\Delta T/dT'$  au cours du refroidissement. Avant transformation,  $\Delta T = 0$ . Après le début de la solidification, on peut écrire

$$c \frac{dT}{dt} = -K\Delta T - \left[ c + \frac{T}{\rho_l^2 (1 - x_B)} \frac{\partial \Delta \bar{G}_{((B))}}{\partial x_B} \right] \frac{dT}{dt}.$$

La vitesse de refroidissement du témoin est une constante de l'appareil,  $k = -dT'/dt$ , donc

$$\frac{d\Delta T}{dT'} = \frac{d\Delta T}{dt} \frac{dt}{dT'} = \left( \frac{dT}{dt} - \frac{dT'}{dt} \right) \frac{dt}{dT'} = -1 + \frac{K}{k} \frac{\Delta T}{2c + \frac{T}{\rho_l^2 (1 - x_B)} \frac{\partial \Delta \bar{G}_{((B))}}{\partial x_B}}.$$

Il faut, pour que la précision soit optimale, que  $|d\Delta T/dT'|$  soit maximale; on notera que, dans le cas le plus favorable, celui de la transformation invariante,  $d\Delta T/dT' = -1$ .



$K/k$  étant un coefficient qui ne dépend que de l'appareil, on retrouve, en ce qui concerne l'alliage, les mêmes conditions qu'en analyse thermique simple.

La méthode de tracé de diagrammes de phases que nous appellerons « analyse potentielle » et que nous avons déjà préconisée et appliquée à différentes reprises [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], consiste à suivre la variation du potentiel chimique d'un des constituants d'un alliage au cours d'un refroidissement, cette variation présentant une discontinuité dès le début d'une transformation. Une méthode d'application aisée pour suivre cette variation d'activité d'un constituant B d'un alliage (A, B) est la mesure de la f. é. m. E entre deux électrodes constituées, l'une de B pur, l'autre de (A, B) en présence d'ions du métal B, au cours d'un refroidissement suffisamment lent pour qu'il y ait constamment équilibre thermodynamique; il peut être préférable de faire varier la température de manière discontinue en laissant la cellule se stabiliser à température constante entre chaque mesure. Étudions comment se traduit, sur un diagramme  $E = f(T)$ , l'apparition d'une phase solide au cours du refroidissement.

Nous distinguons les cas suivants :

1° Le constituant qui précipite est le corps pur dont on mesure l'activité. Avant le début de la transformation, on a

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{d\Delta\bar{G}_{((B))}}{dT} \frac{1}{zF} = \frac{\Delta\bar{S}_{((B))}}{zF},$$

$z$  étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique.

Après le début de la solidification, la f. é. m. mesurée reste nulle. La précision est donc d'autant meilleure que  $\Delta\bar{S}_{((B))}$  est grande; il est à noter que pour les alliages où  $\Delta\bar{S}_{((B))}$  est  $> 0$ ,  $\Delta\bar{S}_{((B))}$  est d'autant plus grande que  $x_B$  est faible, donc dans ce cas la précision de l'analyse potentielle peut être supérieure à celle de l'analyse thermique; c'est souvent le cas lorsque la pente du liquidus est forte.

2° Le constituant qui précipite n'est pas celui dont on mesure l'activité, que ce soit un corps pur, un composé défini ou une solution solide.

Après franchissement du liquidus, on continue à mesurer l'activité de B dans un liquide où sa teneur varie avec T, donc

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial x_B} dx_B.$$

Or

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{x_B} = \frac{1}{zF} \Delta\bar{S}_{((B))}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial x_B}\right)_T = - \frac{1}{zF} \frac{\partial \Delta\bar{G}_{((B))}}{\partial x_B} \quad \text{et} \quad \frac{dx_B}{dT} = \frac{1}{\rho_l}.$$

D'où

$$\frac{dE}{dT} = \left[ \Delta\bar{S}_{((B))} - \frac{1}{\rho_l} \frac{\partial \Delta\bar{G}_{((B))}}{\partial x_B} \right] \frac{1}{zF}.$$



Si  $\rho_i$  est négatif, la précision sera d'autant meilleure que  $\Delta\bar{S}_{(B)}$  et  $\rho_i$  seront faibles et  $\partial\Delta\bar{G}_{(B)}/\partial x_B$  sera fort.

Si  $\rho_i$  est positif, la précision sera d'autant meilleure que  $\Delta\bar{S}_{(B)}$  et  $\partial\Delta\bar{G}_{(B)}/\partial x_B$  seront forts, et que  $\rho_i$  sera faible. Or, en analyse thermique, la précision décroît en fonction inverse de  $\rho_i^2$ , donc si  $\rho_i$  est fort, l'analyse potentielle peut devenir préférable, en particulier lorsque  $x_B$  est faible et  $\Delta\bar{S}_{(B)}$  est fort.

En définitive, dans la grande majorité des cas,  $\Delta\bar{S}$  étant positif, l'analyse potentielle assure une précision supérieure pour le tracé des lignes d'équilibre chaque fois que celles-ci ont une pente importante. Elle offre en outre l'avantage de fournir les données d'activité des constituants et par la valeur de celles-ci de distinguer la nature des phases solides.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) E. BONNIER, P. DESRÉ et M<sup>me</sup> PETOT-ERVAS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2432.

(<sup>2</sup>) E. BONNIER, F. DURAND et G. MASSART, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 380.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation catalysée par le trifluorure de bore dans la série oléique*. Note (\*) de M. **MOHAMMAD ALI GHODSSI**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivés oléiques : acide, ester méthylique, alcool oléique, sont polymérisables à la température ambiante par simple barbotage du trifluorure de bore. Il est possible d'isoler des dimères, trimères et tétramères. Les dimères sont de deux types : totalement saturés ou contenant encore une double liaison.

Si la polymérisation thermique de l'huile de lin [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] a mis en évidence la dimérisation et la trimérisation des acides linoléique et linoléique, les auteurs n'ont jamais constaté une polymérisation analogue de l'acide oléique. Petit (<sup>4</sup>) a envisagé cette possibilité dans le cas de l'huile d'olive, sans isoler de produit à l'état de pureté suffisante.

Le trifluorure de bore a été utilisé par divers auteurs [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)] pour polymériser les huiles et leurs dérivés. Ce catalyseur nous a permis d'obtenir divers polymères dans un grand état de pureté.

L'acide oléique commercial bi-distillé a été soumis à une purification systématique par formation avec l'urée de composé d'insertion jusqu'à obtention d'un corps ayant les caractéristiques suivantes :

	Calculé.	Trouvé.
C %.....	76,53	76,49
H %.....	12,13	12,10
I. I.....	89,8	89,1
$n_D^{20}$ .....	—	1,4602
F.....	—	13,3
É 15 mm Hg(°C).....	—	230

Il est facile de transformer cet acide en ester méthylique par action du diazométhane :

	Calculé.	Trouvé.
C %.....	76,96	76,75
H %.....	12,23	12,03
I. I.....	85,6	85,6
I. A.....	0	0,8
$n_D^{25}$ .....	—	1,4500

Cet ester peut être réduit à son tour en alcool oléique par l'hydrure de lithium et d'aluminium :

	Calculé.	Trouvé.
C %.....	80,52	80,23
H %.....	13,51	13,42
I. I.....	94,5	93,2
I <sub>OH</sub> .....	209	206,2
$n_D^{25} = 1,4592$		

La polymérisation est effectuée dans tous les cas de la même manière :

Passage bulle à bulle du trifluorure de bore dans le milieu réactionnel à la température ambiante (20° environ). Au bout de 5 mn apparaît une



coloration jaune et la température s'élève d'environ  $10^{\circ}$  pendant la première demi-heure. L'augmentation de viscosité nécessite de porter ensuite la température à  $35-40^{\circ}$ . Au bout de 4 h de passage, le milieu est partiellement purgé par un courant d'azote pendant une demi-heure. La masse visqueuse est reprise par l'éther, la solution lavée à l'eau jusqu'à neutralisation; le solvant est ensuite chassé par évaporation.

Nous obtenons ainsi des liquides visqueux, mélange de divers corps, dont les constantes ne sont pas significatives. L'indice de réfraction est toujours plus élevé que celui du monomère. La purification de ces mélanges peut se faire assez facilement par chromatographie sur colonne d'alumine, directement pour les alcools et les esters, après transformation en esters méthyliques dans le cas des acides.

Dans tous les cas, une partie plus ou moins importante du monomère se retrouve inaltérée (de 10 à 60 % suivant les expériences), en général élue par l'hexane.

Dans le cas des esters, l'élution ultérieure par le benzène, suivie d'un nouveau fractionnement analogue, permet d'isoler un corps ne contenant plus trace de monomère (vérifié par chromatographie en phase gazeuse), d'indice d'iode quasi nul ( $I. I. = 1,8$ ), de composition centésimale identique à celle du monomère, d'indice d'acide nul. Sa masse moléculaire trouvée est 620. Le spectre d'absorption dans l'infrarouge confirme la disparition totale de la double liaison. Il s'agit donc bien là d'un dimère ( $M = 593$ ).

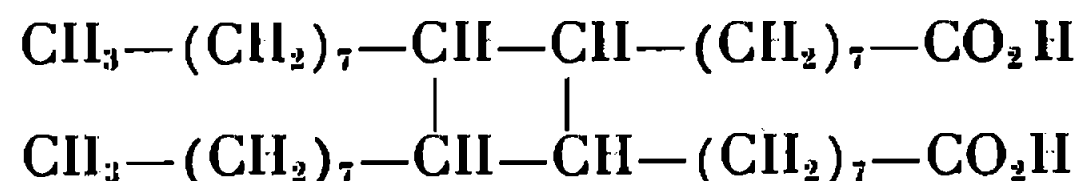
Dans le cas des acides, nous avons également obtenu le même corps, mais en poursuivant l'élution par le benzène, nous obtenons une fraction à indice de réfraction plus élevé ( $n_D^{25} = 1,4806$  au lieu de  $n_D^{25} = 1,4690$  pour la précédente) et dont la masse moléculaire est tout à fait comparable :  $M \neq 630$ . L'indice d'iode  $I. I. = 42,3$  se trouve être presque exactement la moitié de celle du monomère :  $I. I. = 85,6$ . La présence de la double liaison est confirmée par absorption dans l'infrarouge.

Dans le cas des alcools, l'addition d'hexane provoque la précipitation partielle d'une masse visqueuse ne contenant plus de monomère, à indice de réfraction élevé :  $n_D^{25} = 1,4869$  et dont la masse moléculaire correspond à celle d'un tétramère :  $M$  trouvée, 1040;  $M$  calculée, 1074. L'élution par l'éther de la solution restante sur alumine fournit une fraction correspondant à un diol sans double liaison :  $M$  trouvée, 531;  $M$  calculée, 537. L'élution ultérieure par le chloroforme permet d'obtenir une fraction très voisine d'un trimère.

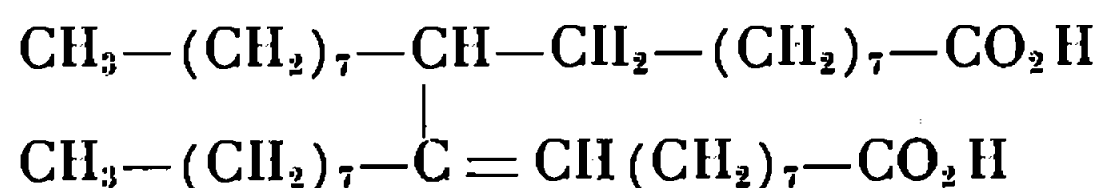
*En conclusion*, il a été possible de mettre en évidence que les dérivés oléiques se polymérisent sous l'influence du trifluorure de bore, qu'il s'agisse de l'acide, de son ester méthylique ou de l'alcool. Le fait principal reste que les dimères présentent suivant les cas un caractère insaturé ou non.



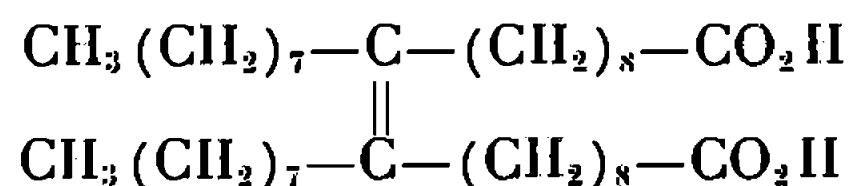
Les dimères saturés ne peuvent être obtenus que par polymérisation du type truxillique pour donner des isomères correspondant à la formule type :



Les dimères non saturés pourraient avoir les structures typiques suivantes :



ou



Il faut aussi mentionner que l'étude par résonance paramagnétique nucléaire des dimères a remarquablement confirmé les données analytiques déjà connues, mais n'a pas permis d'obtenir une confirmation ou une infirmation de la présence d'un cycle cyclobutanique.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. PETIT, *Peint. Pig. Vern.*, 22, 1946, p. 78-119.

(<sup>2</sup>) J. PETIT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 679.

(<sup>3</sup>) R. PASCHKE, L. PETERSON et D. WHEELER, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 41, n° 11, 1964, p. 723-727.

(<sup>4</sup>) J. PETIT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 19, 1952, p. 620.

(<sup>5</sup>) J. PETIT et J. CAZES, *Peint. Pig. Vern.*, 30, 1954, p. 823.

(<sup>6</sup>) CROSTON, TUBB, COWAN et TEETER, *J. Amer. Oil Chem.*, 29, 1952, p. 331-333.

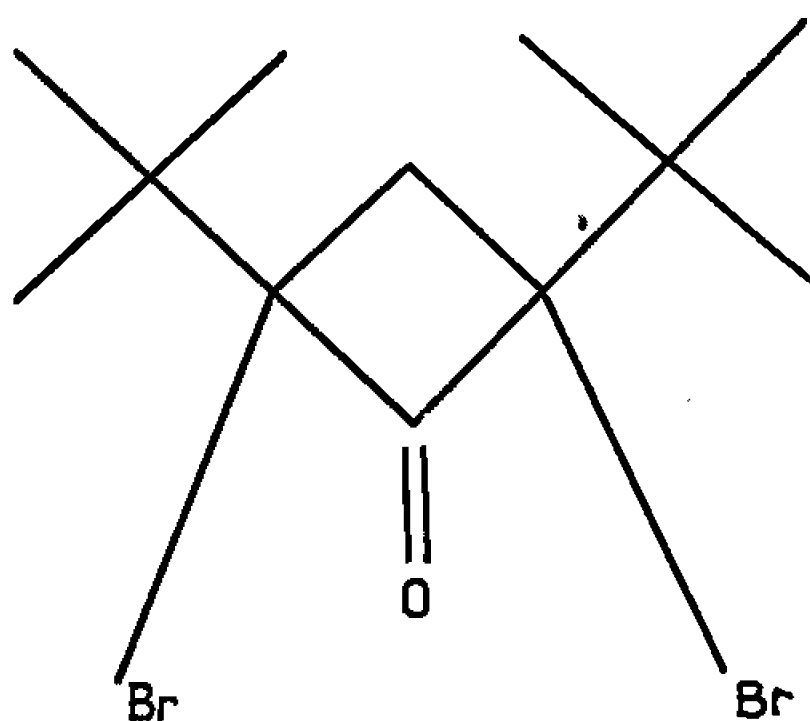
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, C.N.R.S.,  
rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la structure d'une cyclobutanone : la cis-dibromo-2.4 di-t-butyl-2.4 cyclobutanone*. Note (\*) de M. CLAUDE RICHE, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude structurale aux rayons X de certaines cyclobutanones, proposée par M. le Professeur Conia, a été entreprise afin de préciser la configuration du cycle.

Les cristaux de la *cis*-dibromo-2.4 di-*t*-butyl-2.4 cyclobutanone se présentent sous la forme de petites plaquettes rectangulaires donnant une extinction oblique à la lumière polarisée.



Nous avons enregistré les diagrammes de Weissenberg avec le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre. Les cristaux se sublimant lentement, nous avons dû employer un monocristal différent pour chaque strate.

L'absence de symétrie sur les clichés de cristal tournant et d'extinctions systématiques sur les diagrammes de Weissenberg nous indiquent que cette cyclobutanone cristallise dans le système triclinique, groupe spatial  $P\bar{1}$ . Les paramètres de la maille élémentaire qui contient deux molécules sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,16 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}, & \alpha &= 107^\circ \pm 20', \\ b &= 9,80 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, & \beta &= 104^\circ \pm 20', \\ c &= 13,05 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}, & \gamma &= 103^\circ \pm 20'. \end{aligned}$$

La structure a été abordée par l'étude des projections de la fonction de Patterson sur les plans perpendiculaires aux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . Nous en avons déduit les coordonnées fractionnaires des deux atomes de brome. Celles-ci, affinées par des séries-différence successives ont pu être fixées à

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,35, & x_2 &= 0,12, \\ y_1 &= 0,15, & y_2 &= -0,24, \\ z_1 &= 0,13, & z_2 &= 0,04, \end{aligned}$$

La position des atomes de carbone et d'oxygène a été déterminée, en appliquant la méthode de l'atome lourd, sur les projections  $Oyz$



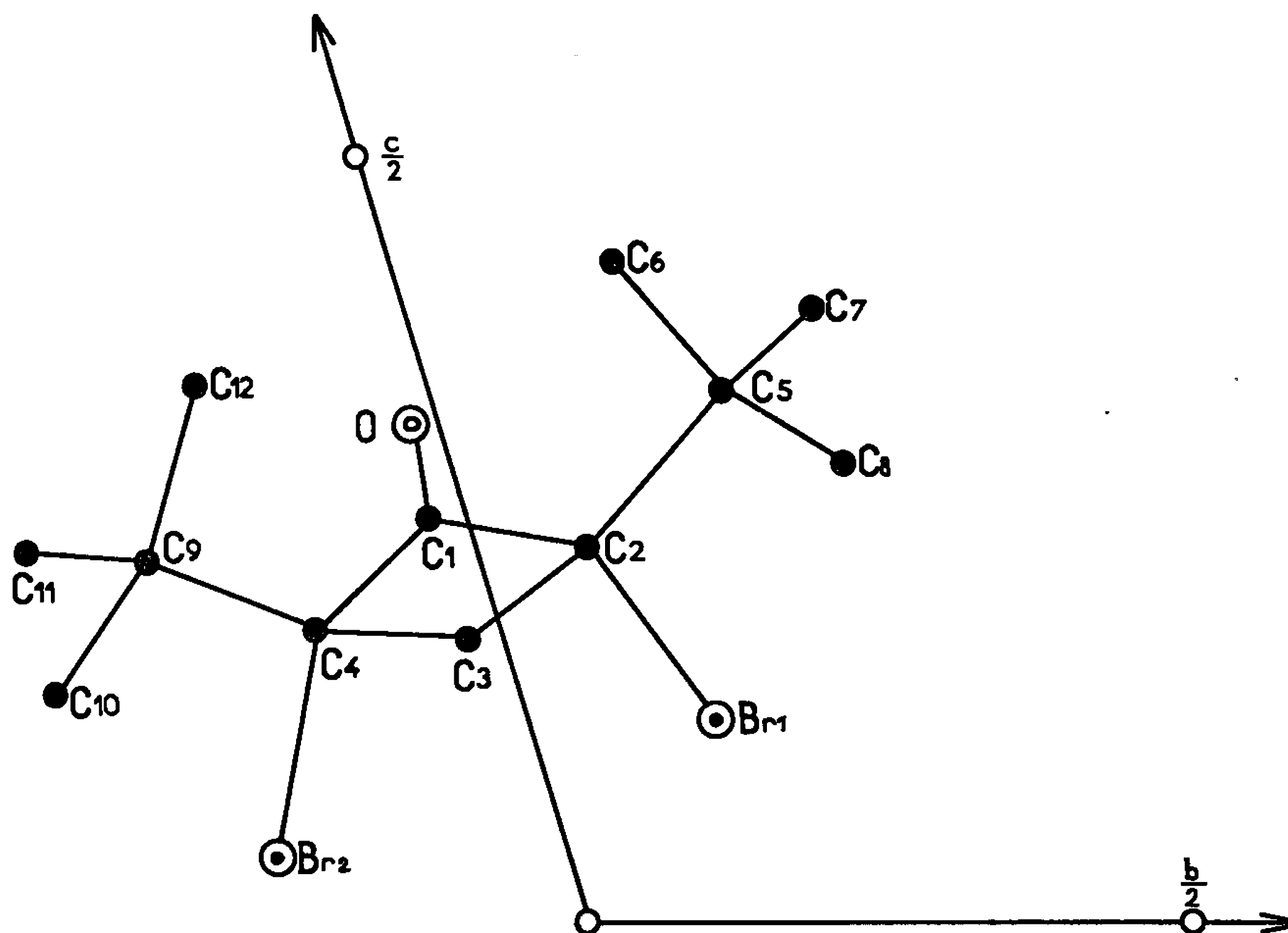


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à l'axe  $\vec{a}$ .

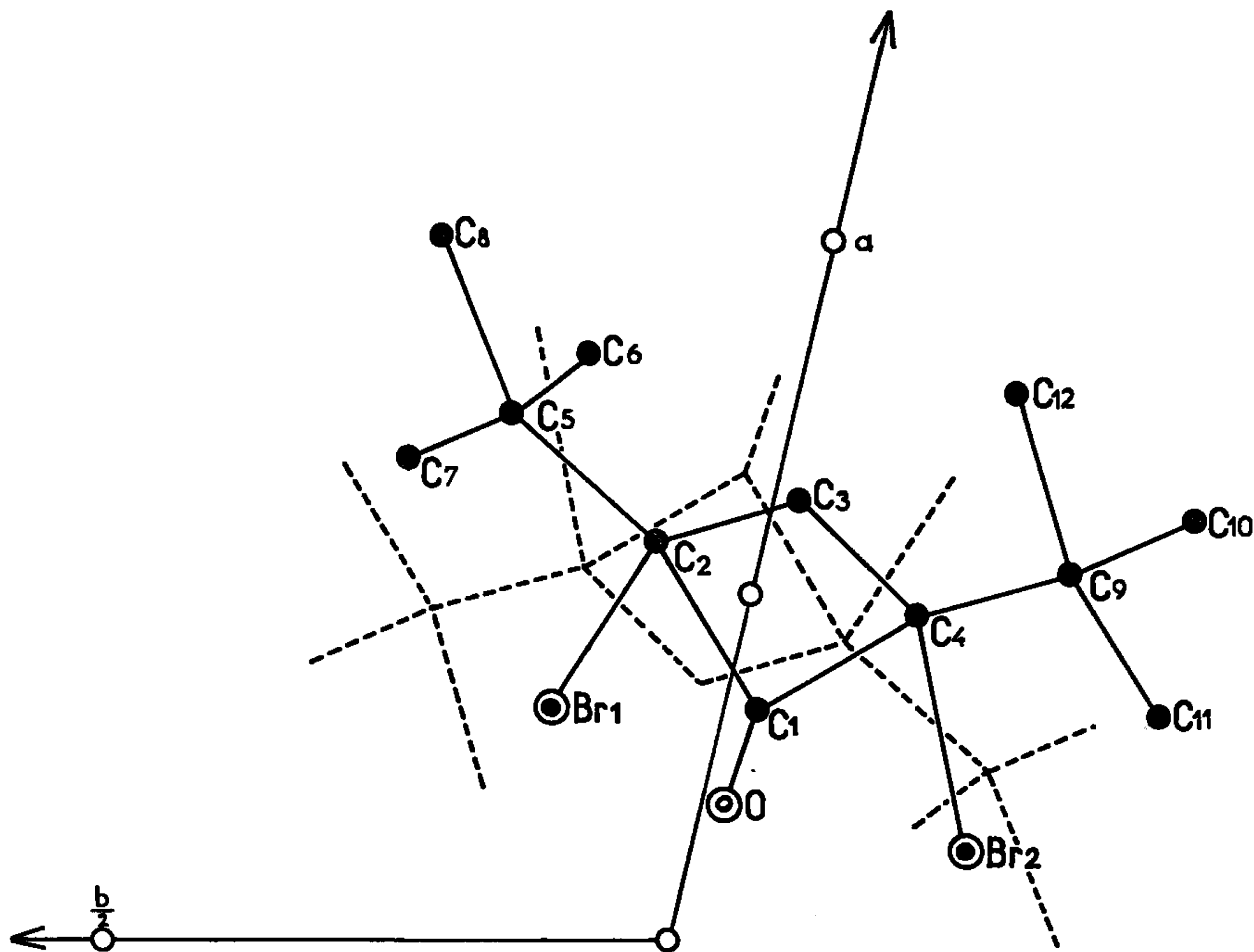


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ .



et  $xyO$  (*fig. 1* et *2*). Les coordonnées  $y$  et  $z$  et le facteur de température isotrope  $B$  de tous les atomes ont été affinés sur ordinateur I. B. M. 704 avec le programme de Busing et Levy. Les superpositions sur la projection  $xyO$  ne nous ont pas permis un affinement des coordonnées  $x$ . Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	$B(\text{\AA}^2)$
Br <sub>1</sub> .....	0,35	0,155	0,131	7,5
Br <sub>2</sub> .....	0,12	-0,243	0,042	7,5
O.....	0,19	-0,020	0,323	8,0
C <sub>1</sub> .....	0,33	-0,031	0,263	5,0
C <sub>2</sub> .....	0,57	0,094	0,245	5,0
C <sub>3</sub> .....	0,63	-0,025	0,186	5,0
C <sub>4</sub> .....	0,47	-0,151	0,190	5,0
C <sub>5</sub> .....	0,76	0,246	0,346	8,0
C <sub>6</sub> .....	0,84	0,183	0,431	8,0
C <sub>7</sub> .....	0,69	0,340	0,400	8,0
C <sub>8</sub> .....	1,01	0,329	0,300	8,0
C <sub>9</sub> .....	0,52	-0,275	0,235	8,0
C <sub>10</sub> .....	0,60	-0,382	0,149	8,0
C <sub>11</sub> .....	0,32	-0,372	0,243	8,0
C <sub>12</sub> .....	0,78	-0,192	0,351	8,0

La distance Br...Br intramoléculaire,  $3,55 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$ , est très inférieure à la somme des rayons de Van der Waals :  $3,90 \text{ \AA}$ . Les plus courtes distances Br...Br entre deux molécules voisines sont de  $3,85 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

L'affinement tridimensionnel de la structure permettra de fournir ultérieurement la stéréochimie de cette cyclobutanone.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(Laboratoire de Cristallochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des phases intermédiaires du système oxyde de fer-oxyde de germanium.* Note (\*) de Mme **MONIQUE PEREZ Y JORBA** et M. **ROBERT COLLONGUES**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux composés nouveaux. Nous nous proposons dans cette Note de décrire leurs structures et quelques-unes de leurs propriétés.

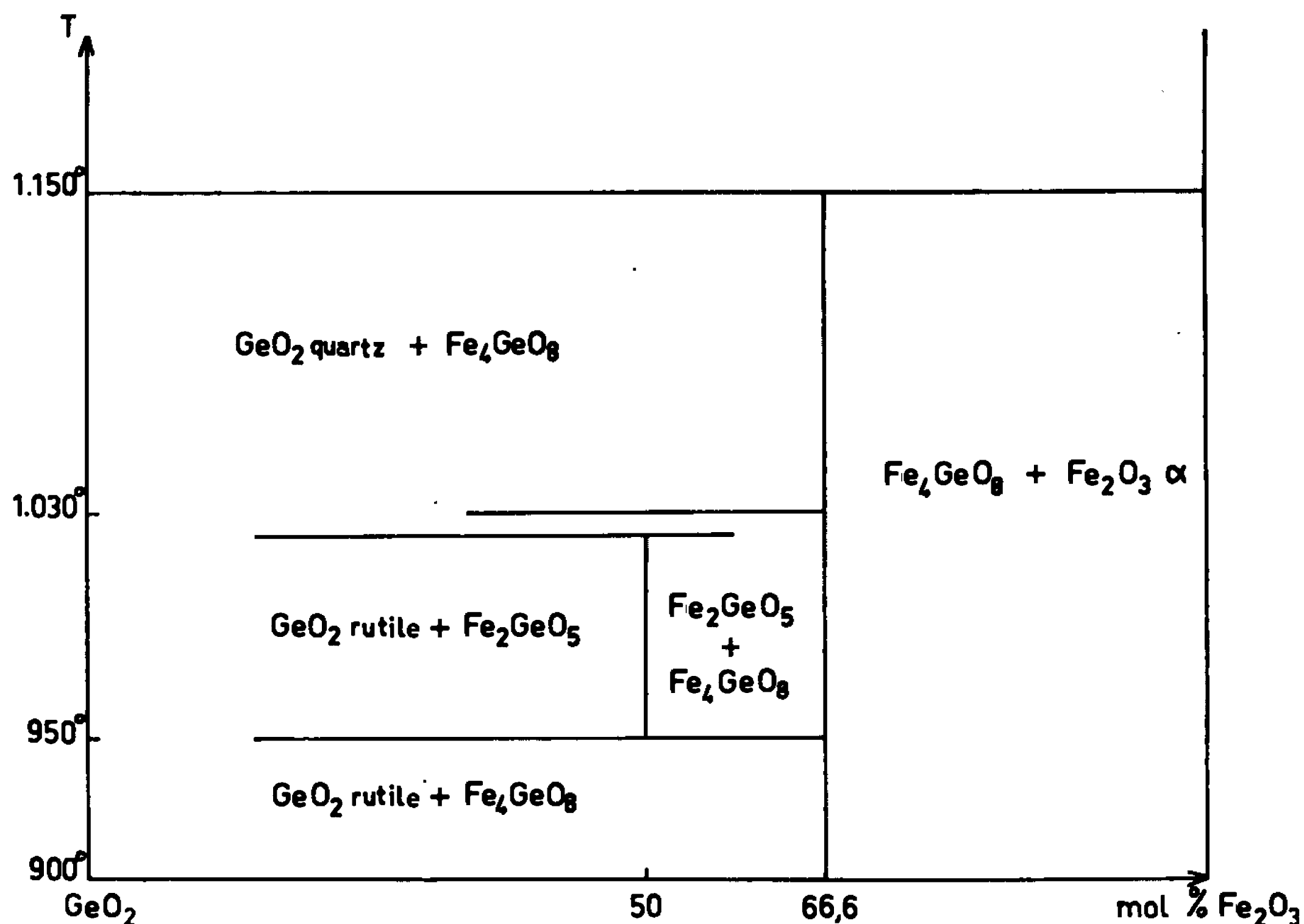


Fig. 1. — Domaines d'existence des phases observées dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ .

Nos échantillons sont préparés soit par coprécipitation à l'état amorphe, soit par réaction à l'état solide à partir des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\alpha$  et  $\text{GeO}_2$  sous la forme quartz. Les traitements thermiques au-dessus de  $1100^\circ\text{C}$  sont effectués en ampoules scellées pour éviter l'évaporation de l'oxyde de germanium.

On rencontre dans le système les phases suivantes :

1° L'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous sa forme  $\alpha$ .

2° L'oxyde de germanium. On sait que cet oxyde présente deux formes allotropiques l'une de type rutile stable jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$  (1), l'autre de type quartz stable au-dessus de cette température. Cependant, la forme rutile n'avait pu être préparée qu'en présence de minéralisants ou sous pression. Nous avons obtenu la transformation quartz  $\rightarrow$  rutile de



l'oxyde  $\text{GeO}_2$  pur en soumettant l'échantillon à une série de broyages et de recuits à  $1000^\circ\text{C}$ .

La solubilité de l'oxyde de fer dans l'oxyde de germanium est sensiblement nulle.

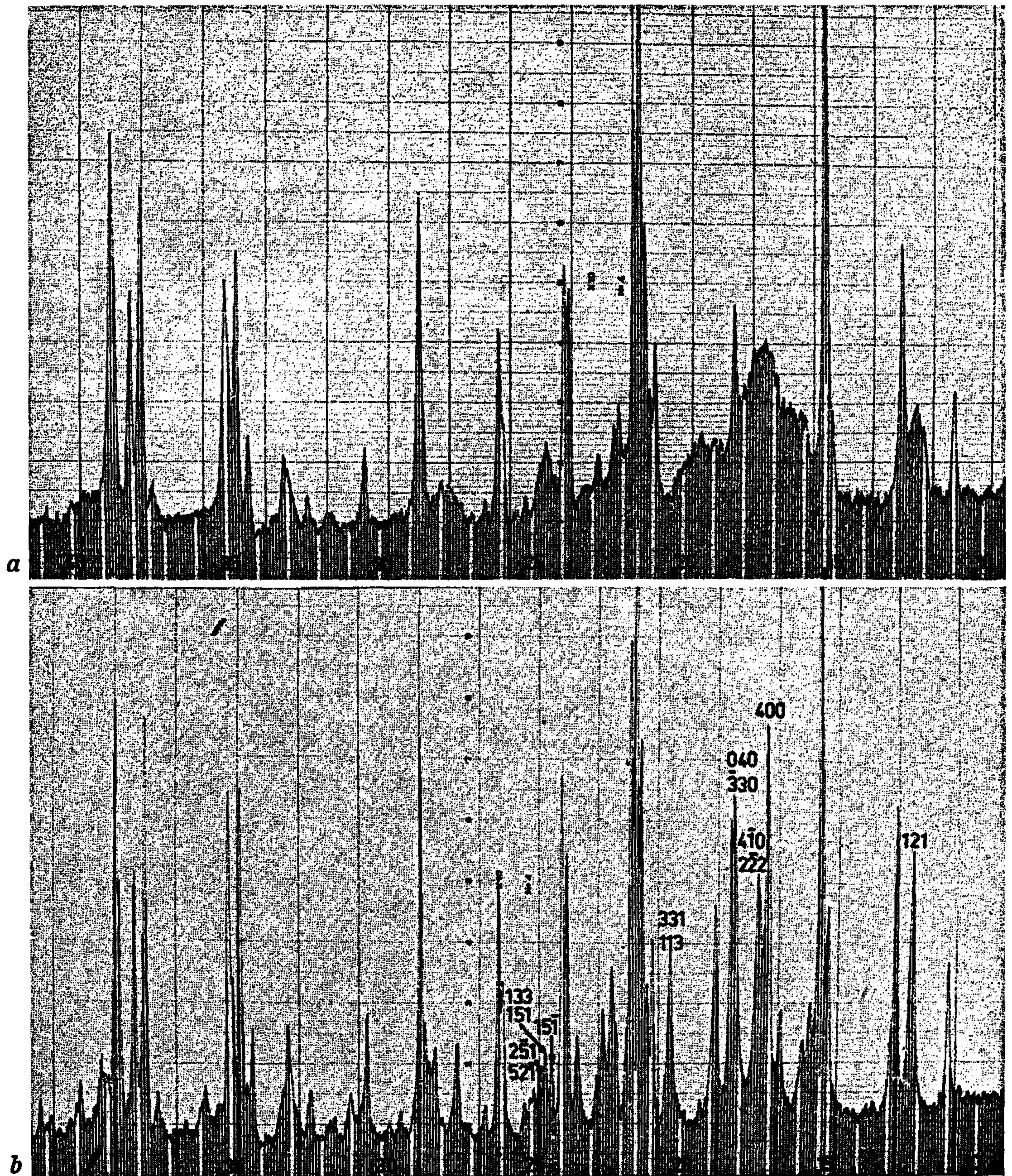


Fig. 2. — Diagramme de Debye-Scherrer ( $\lambda_{\text{K}\alpha, \text{Co}} = 1,7889 \text{ \AA}$ ) du composé  $\text{Fe}_3\text{GeO}_8$  :  
a. après chauffage à  $830^\circ\text{C}$ ; b. après chauffage à  $1100^\circ\text{C}$ .

3° Un premier composé intermédiaire  $\text{Fe}_2\text{GeO}_5$  (ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ ). Ce composé n'est stable que dans un faible intervalle de températures  $950\text{--}1020^\circ\text{C}$  (fig. 1) et malgré des traitements thermiques prolongés nous n'avons pu l'obtenir pur.



Sa structure a été déterminée. Elle est du même type que celle de la cyanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , soit triclinique. Dans une Note précédente <sup>(2)</sup> nous avons signalé la présence du composé  $\text{Al}_2\text{GeO}_5$  dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ . A  $1100^\circ\text{C}$  ce composé est également de type cyanite. Les paramètres de ces différents composés sont indiqués dans le tableau suivant :

	$a(\text{\AA})$ .	$b(\text{\AA})$ .	$c(\text{\AA})$ .	$\alpha$ .	$\beta$ .	$\gamma$ .
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ <sup>(3)</sup> . . . . .	7,121	7,846	5,577	$89^\circ 58'$	$101^\circ 09'$	$106^\circ$
$\text{Al}_2\text{GeO}_5$ . . . . .	7,213	8,010	5,673	$89^\circ 52'$	$101^\circ 12'$	$105^\circ 48'$
$\text{Fe}_2\text{GeO}_5$ . . . . .	7,768	8,581	6,088	$90^\circ 07'$	$101^\circ 25'$	$106^\circ 06'$

Dans le système  $\text{Al}_2\text{GeO}_5\text{-Fe}_2\text{GeO}_5$  on rencontre une série de solutions solides dont l'étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

4° Un second composé intermédiaire  $\text{Fe}_4\text{GeO}_8$  (ou  $2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ ). Il est stable de la température ordinaire à  $1150^\circ\text{C}$  et se décompose ensuite pour donner  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{GeO}_2$  vitreux à cette température.

A la suite de traitements thermiques à différentes températures, nous avons noté une modification du diagramme de Debye-Scherrer de ce composé.

a. Après chauffage à  $830^\circ\text{C}$  d'un coprecipité de composition  $2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$  nous obtenons un produit dont le diagramme de Debye-Scherrer (*fig. 2 a*) présente, d'une part des interférences fines, d'autre part des anomalies diffuses du fond continu.

L'ensemble du spectre de raies fines peut être interprété à l'aide d'une maille triclinique de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 6,202 \text{ \AA}, & b &= 11,695 \text{ \AA}, & c &= 8,271 \text{ \AA}, \\ \alpha &= 91^\circ 09', & \beta &= 90^\circ 12', & \gamma &= 93^\circ 18'. \end{aligned}$$

b. Après chauffage à  $1100^\circ\text{C}$  de ce même produit, nous obtenons une phase dont le diagramme de Debye-Scherrer (*fig. 2 b*) se déduit du précédent de la manière suivante : les interférences principales demeurent inchangées, les anomalies du fond continu se résolvent en raies fines (exemple : 121, 400), des interférences nouvelles apparaissent (exemple : 331).

L'ensemble du diagramme peut être interprété à l'aide d'une maille triclinique dont le paramètre  $a'$  est le double du paramètre  $a$  de la maille précédente, les autres paramètres étant identiques.

Les anomalies diffuses du fond continu observées à  $830^\circ\text{C}$  suggèrent un désordre de position de certains ions dans le réseau cristallin.

Une étude plus précise de la structure est nécessaire pour donner une interprétation satisfaisante de ce phénomène.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(1) J. F. SARVER, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 195.

(2) M. PEREZ Y JORBA, P. TARTE et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3417.

(3) B. J. SKINNER, S. P. CLARK et D. E. APPLEMAN, *Amer. J. Sc.*, 259, 1961, p. 651.



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes formés entre les sulfures  $L''S$  des éléments divalents des terres rares, et les sulfures  $L'''S_3$  des éléments trivalents des terres rares.* Note (\*) de MM. VOVAN TIEN, JEAN FLAHAUT et LOUIS DOMANGE, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sulfures  $SmS$ ,  $EuS$  et  $YbS$ , désignés ici par  $L''S$ , se combinent aux sulfures  $L'''S_3$  des terres rares en formant des combinaisons  $L''L'''S_4$  appartenant aux trois types cristallins :  $Th_3P_4$  cubique,  $Yb_3S_4$  orthorhombique,  $CaFe_2O_4$  orthorhombique. Les sulfures  $L''S$  se comportent ainsi comme les sulfures  $MS$  des métaux alcalino-terreux de rayons ioniques voisins. On décrit les 26 composés de type  $Th_3P_4$  obtenus, et les domaines d'homogénéité formés à partir de ces composés.

Nous décrirons tout d'abord dans cette Note les combinaisons de formule générale  $L''L'''S_4$  formées entre les sulfures  $L''S$  des trois éléments divalents des terres rares, samarium, europium et ytterbium, et les sulfures  $L'''S_3$  des éléments trivalents des terres rares. Les dérivés du samarium et de l'euporium sont nouveaux. Par contre, Ring et Tecotzky (\*) ont montré récemment que le sulfure  $YbS$  forme avec les sulfures  $L_2S_3$  des terres rares des combinaisons de formule générale  $YbL_2S_4$ . Leur structure cristalline serait cubique, type  $Th_3P_4$ , lorsque  $L = La, Ce, Y$  et  $Ho$ , et orthorhombique, type  $Yb_3S_4$ , lorsque  $L = Tm$  et  $Er$ .

La méthode de préparation utilisée par ces auteurs repose sur le fait que les éléments des terres rares — tels que l'yterbium — qui peuvent présenter deux états d'ionisation  $+3$  et  $+2$  forment des sulfures  $L_2S_3$  plus facilement dissociables par chauffage sous vide que les sulfures  $L_2S_3$  des éléments des terres rares qui ne possèdent que l'état d'ionisation  $+3$ . En conséquence, le chauffage vers  $1500^\circ C$  d'un mélange de  $Yb_2S_3 + 2L_2S_3$  conduit en principe au composé  $YbSL_2S_3$  ou  $YbL_2S_4$ . Cependant, à la haute température nécessaire à la dissociation du sulfure  $Yb_2S_3$ , une partie du sulfure d'yterbium se sublime, car  $YbS$  est assez volatil. (C'est le plus volatil des composés  $LS$  des terres rares.) Il est dans ces conditions difficile d'obtenir un produit de composition bien définie.

Nous avons utilisé concurremment trois méthodes de préparation pour obtenir les produits décrits dans cette Note :

1° l'union directe des sulfures  $SmS$ ,  $EuS$  ou  $YbS$  avec des sulfures  $L_2S_3$  par chauffage à  $1200^\circ C$  pendant 2 h sous vide pour les dérivés de l'euporium et du samarium;

2° l'union directe à  $1200^\circ C$  des sulfures en ampoules de silice scellée sous vide; ce procédé a, en particulier, été utilisé pour l'étude des domaines d'homogénéité dans les systèmes  $Gd_2S_3$ - $EuGd_2S_4$  et  $Y_2S_3$ - $YbY_2S_4$ , et pour la détermination des températures de stabilité des phases;

3° dans le cas de l'euporium seulement, nous avons également utilisé la sulfuration par  $H_2S$  vers  $1300^\circ C$  d'un mélange  $Eu_2O_3 + 2L_2O_3$ . Le



sulfure  $\text{Eu}_2\text{S}_3$  n'existe pas en effet, et seuls se forment dans ces conditions les dérivés de l'euprium divalent.

Dans les trois séries de combinaisons  $\text{YbL}_2\text{S}_4$ ,  $\text{EuL}_2\text{S}_4$  et  $\text{SmL}_2\text{S}_4$ , on observe le type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  lorsque L va du lanthane au dysprosium inclus. A partir de l'holmium, la structure change, et est orthorhombique type  $\text{Yb}_3\text{S}_4$  pour les dérivés de  $\text{Yb}^{III}$ , et orthorhombique type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  pour les dérivés de  $\text{Eu}^{II}$  et  $\text{Sm}^{II}$ . L'yttrium, qui se place normalement

TABLEAU I.

*Types cristallins des composés  $\text{ML}_2\text{S}_4$ .*

Les composés  $\text{BaNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{YbY}_2\text{S}_4$  et  $\text{YbHo}_2\text{S}_4$  sont dimorphes.

$\text{L}^{3+} \rightarrow$	La	Ce	Pr	Nd	$\text{Sm}^{III}$	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	$\text{Yb}^{III}$	Lu
$\text{Yb}^{III}$	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	(+)				
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{Eu}^{III}$	+	+	<u>Type <math>\text{Th}_3\text{P}_4</math></u>				+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{Sm}^{III}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pb	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<u>Type <math>\text{CaFe}_2\text{O}_4</math></u>				+
Sr	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ba	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{M}^{2+}$														

dans la série des terres rares entre le dysprosium et l'holmium, donne des composés de ces derniers types. Il est enfin à noter que les composés  $\text{YbY}_2\text{S}_4$  et  $\text{YbHo}_2\text{S}_4$  sont dimorphes et possèdent une forme orthorhombique type  $\text{Yb}_3\text{S}_4$  stable à basse température, et une forme cubique type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  stable à haute température. Le passage de l'une à l'autre est réversible, mais s'effectue lentement et n'est total qu'après plusieurs heures de chauffage. Le point de transition ne peut donc être déterminé par analyse thermique différentielle. Une série de chauffages à température constante partant, soit de la phase cubique, soit de la phase orthorhombique, permettent de situer ce point entre  $1090^\circ\text{C}$  (passage de la phase cubique à la phase orthorhombique) et  $1140^\circ\text{C}$  (transformation inverse) en ce qui concerne le composé  $\text{YbY}_2\text{S}_4$ .

Les trois types cristallins présentés par ces composés sont les mêmes que ceux qui ont été observés chez les dérivés  $\text{ML}_2\text{S}_4$  formés par les éléments



alcalino-terreux  $M = \text{Ca}, \text{Sr} \text{ et } \text{Ba}$ , [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] et aussi par le plomb. Le tableau I met en évidence que la loi de répartition des types cristallins suit une évolution régulière lorsqu'on classe les éléments divalents dans l'ordre de leur rayon ionique croissant :

$M^{2+}$ .....	$\text{Yb}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sm}^{2+}$	$\text{Eu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
Rayon (Å).....	1,01	1,03	1,12	1,12	1,15	1,19	1,36

Ainsi les ions divalents des terres rares forment avec les ions alcalino-terreux et l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  une série cristallographiquement homogène dans laquelle la variation des propriétés paraît dépendre principalement des rayons ioniques. Une telle série d'ions divalents est à rapprocher, du point de vue de l'homogénéité de son comportement cristallographique, de la série des ions trivalents  $L^{3+}$  des terres rares. Le tableau I présente donc, entre autre intérêt, celui d'être construit sur deux séries cristallographiquement homogènes d'éléments, et de faire intervenir essentiellement, le long de chacune de ses deux entrées, l'influence des rayons ioniques des éléments de chaque série.

Les paramètres des 26 composés de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  sont donnés dans le tableau II. Ceux des six composés de type  $\text{Yb}_3\text{S}_4$  seront publiés ultérieurement (<sup>2</sup>).

TABLEAU II.

*Paramètres en angströms des composés  $L''L'''S_4$ , cubiques type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  ( $\pm 0,004$ ).*

$\text{Sm}L_2S_4$ .		$\text{Eu}L_2S_4$ .		$\text{Yb}L_2S_4$ .	
$\text{SmLa}_2S_4$ .....	8,747	$\text{EuLa}_2S_4$ .....	8,745	$\text{YbLa}_2S_4$ .....	8,651
$\text{SmCe}_2S_4$ .....	8,686	$\text{EuCe}_2S_4$ .....	8,685	$\text{YbCe}_2S_4$ .....	8,589
$\text{SmPr}_2S_4$ .....	8,644	$\text{EuPr}_2S_4$ .....	8,642	$\text{YbPr}_2S_4$ .....	8,549
$\text{SmNd}_2S_4$ .....	8,596	$\text{EuNd}_2S_4$ .....	8,603	$\text{YbNd}_2S_4$ .....	8,512
$\text{Sm}_3S_4$ .....	8,556	$\text{EuSm}_2S_4$ .....	8,558	$\text{YbSm}_2S_4$ .....	8,465
$\text{SmGd}_2S_4$ .....	8,500	$\text{EuGd}_2S_4$ .....	8,507	$\text{YbGd}_2S_4$ .....	8,409
$\text{SmTb}_2S_4$ .....	8,454	$\text{EuTb}_2S_4$ .....	8,462	$\text{YbTb}_2S_4$ .....	8,369
$\text{SmDy}_2S_4$ .....	8,438	$\text{EuDy}_2S_4$ .....	8,440	$\text{YbDy}_2S_4$ .....	8,349
				$\text{YbY}_2S_4$ .....	8,340
				$\text{YbHo}_2S_4$ .....	8,322

Les conditions de formation des composés ci-dessus se comprennent mieux si l'on considère l'ensemble des systèmes  $L'''S_3$ - $L''S$ . En effet, les sulfures  $L'''S_3$  des terres rares, depuis le lanthane jusqu'au dysprosium, ont le même type structural  $\text{Th}_3\text{P}_4$  que les composés  $L''L'''S_4$  correspondants, le réseau des cations étant alors lacunaire. Il existe dans tous ces systèmes, entre les compositions limites  $L'''S_3$  et  $L''L'''S_4$ , des domaines d'homogénéité cubiques de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , se manifestant par une variation régulière du paramètre cristallin.

Dans le cas des systèmes  $\text{Y}_2\text{S}_3$ - $\text{YbS}$  et  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ - $\text{YbS}$ , les sulfures  $\text{Y}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ho}_2\text{S}_3$  ne possèdent plus le type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , mais sont monocliniques. On peut donc s'attendre à ne pas trouver de solution solide de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  au



voisinage immédiat de ces deux sulfures, par addition de YbS. Néanmoins, les composés  $\text{YbY}_2\text{S}_4$  et  $\text{YbHo}_2\text{S}_4$  possèdent, à haute température, une structure du type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , qui se prolonge par une solution solide vers les domaines plus riches en  $\text{Y}_2\text{S}_3$  ou  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ . Par exemple, on observe dans le système  $\text{Y}_2\text{S}_3$ -YbS un domaine d'homogénéité de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , stable seulement à haute température et s'étendant à  $1100^\circ\text{C}$  entre les compositions  $\text{Yb}_{0,7}\text{Y}_{2,2}\text{S}_4$  et  $\text{YbY}_2\text{S}_4$ . La limite inférieure ne peut être pour le moment mieux précisée, étant donnée la lenteur des réactions, qui ne permet pas d'obtenir un système en équilibre même après 24 h de chauffage à  $1100^\circ\text{C}$ . Au-dessous de  $1000^\circ\text{C}$ , on a un domaine diphasé constitué de  $\text{Y}_2\text{S}_3$  monoclinique et  $\text{YbY}_2\text{S}_4$  orthorhombique. Le passage de l'un à l'autre de ces domaines est réversible, et est relativement lent. Ce comportement est à rapprocher de celui que nous avons décrit <sup>(\*)</sup> dans le cas du système  $\text{Y}_2\text{S}_3$ -CaS, pour lequel un domaine  $\text{Th}_3\text{P}_4$  ne s'observe également qu'à température élevée; mais dans ce cas le composé  $\text{CaY}_2\text{S}_4$  ne possède pas la structure  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , même à haute température, et le domaine d'homogénéité est plus étroit (à  $1100^\circ\text{C}$  entre  $\text{Ca}_{0,38}\text{Y}_{2,43}\text{S}_4$  et  $\text{Ca}_{0,68}\text{Y}_{2,21}\text{S}_4$ ).

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(1) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et M<sup>me</sup> M. PATRIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2048.

(2) M<sup>me</sup> M. PATRIE, CHEVALIER et P. LARUELLE (à paraître).

(3) M<sup>me</sup> M. PATRIE, S. M. GOLABI, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4039.

(4) S. A. RING et M. TECOTZKY, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1654.

(5) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et M<sup>me</sup> M. PATRIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2535; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 105.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des cyanamides de nickel et de cobalt.* Note (\*) de M. MAURICE A. BERNARD et M<sup>lle</sup> ANNIE CHEMIN, présentée par M. Georges Champetier.

Les cyanamides de nickel II et de cobalt II de formules respectives  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Co}(\text{HCN}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  peuvent s'obtenir en solution aqueuse par action de la cyanamide  $\text{H}_2\text{CN}_2$  sur des solutions ammoniacales de nitrate de nickel et de cobalt. Ces composés peuvent être déshydratés. Un dérivé de formule  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2 (\text{NH}_3)_2$  est obtenu par action de l'ammoniac liquide. La décomposition de ces composés donne, sans intermédiaires apparents, les oxydes  $\text{NiO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans l'air et les métaux correspondants en atmosphère inerte.

La préparation des cyanamides de nickel II et de cobalt II de formules respectives  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Co}(\text{HCN}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  s'effectue en solution aqueuse par réaction de la cyanamide  $\text{H}_2\text{CN}_2$  sur des solutions ammo-

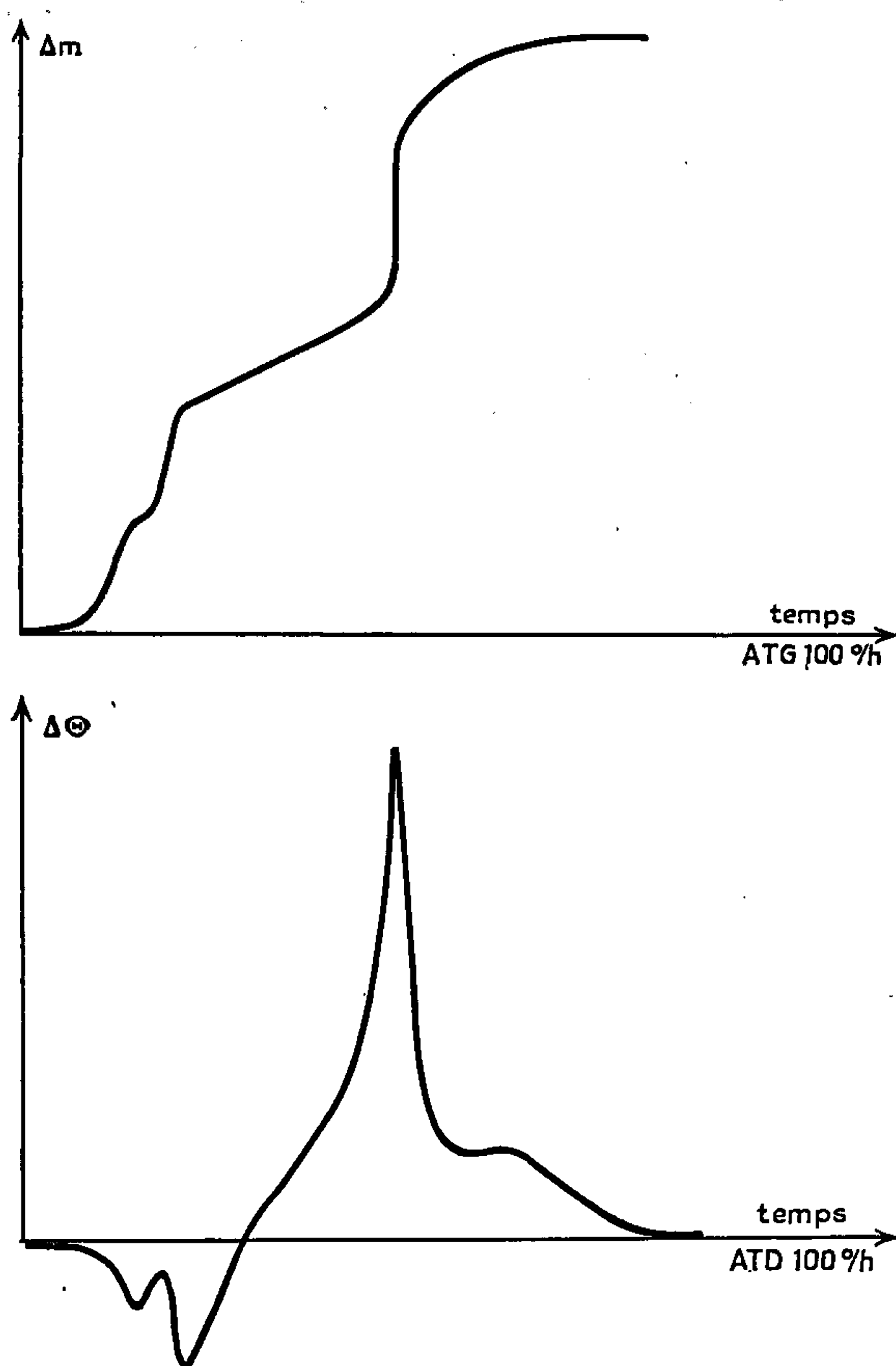


Fig. 1.

niacales de nitrate de nickel et de cobalt. La solution de cyanamide est obtenue à partir de cyanamide de calcium technique par échange de cations sur une résine acide [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)].



Cette solution est agitée pendant 18 h avec la solution ammoniacale de nitrate de nickel ou de cobalt à pH 7,5.

La cyanamide de nickel séchée sous vide sur l'anhydride phosphorique répond à la formule  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2$ . C'est un produit microcristallin vert pâle insoluble dans la plupart des solvants usuels sauf les acides concentrés. Agitée dans l'ammoniac liquide, la cyanamide de nickel donne un composé

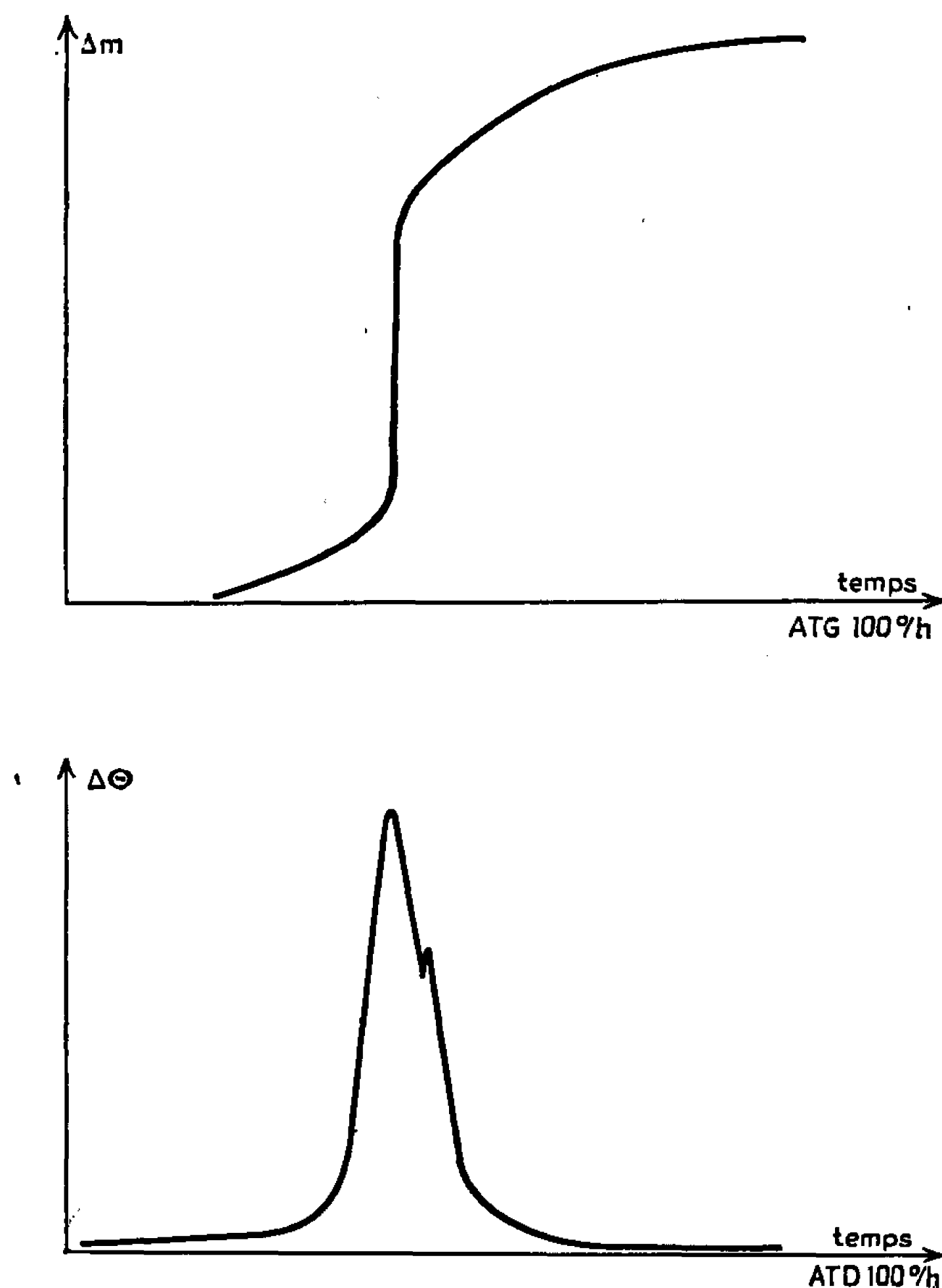


Fig. 2.

d'addition vert de formule  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  instable et très hygroscopique. Tous ces composés sont caractérisés par leur spectre de rayons X et leur spectre infrarouge où l'on trouve les bandes d'absorption caractéristiques des cyanamides [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)]. Par ailleurs ces composés ne peuvent être obtenus dans les mêmes conditions à partir de la cyanoguanidine (dimère de la cyanamide). Leur décomposition thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle couplées.

En régime de chauffage linéaire (100°C/h) la cyanamide de nickel  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2$  se décompose exothermiquement à partir de 100°C environ,



la décomposition devenant très rapide vers 250°C, pour donner vers 520°C sans intermédiaires apparents l'oxyde de nickel NiO. Le chauffage sous azote ou argon conduit entre 130 et 660°C à une décomposition similaire mais le résidu est le métal pulvérulent qui se réoxyde spontanément au contact de l'air.

Le produit  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  commence à se décomposer à partir de 40°C en perdant endothermiquement les deux molécules d'ammoniac jusqu'à 120° environ. La décomposition se poursuit ensuite comme la cyanamide  $\text{Ni}(\text{HCN}_2)_2$  (*fig. 1*).

L'étude de la cyanamide de cobalt  $\text{Co}(\text{HCN}_2)_2$  de couleur brun rouge donne les mêmes résultats que pour la cyanamide de nickel.

Chauffée dans l'air la cyanamide de cobalt se décompose à partir de 110°C. La réaction lente jusqu'à 150°C s'accélère vers 215°C et se termine vers 450° avec comme résidu l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (*fig. 2*). En atmosphère inerte la décomposition thermique aboutit au métal qui se réoxyde en présence d'oxygène.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) M. A. BERNARD et A. CHEMIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3041.

(2) M. A. BERNARD et A. CHEMIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1633.

(3) K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley, p. 77.

(4) G. D. WAGNER et E. L. WAGNER, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1480-1485.

(Laboratoire de Chimie minérale II,  
Faculté des Sciences, rue du Gaillon, Caen, Calvados.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérisation phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 sélénazolinones-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 imino-2 ou méthylimino-2 sélénazolidinones-4.*  
Note (\*) de MM. JEAN-FRANÇOIS GIUDICELLI, JACQUES MENIN et HENRY NAJER, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs montrent que dans les équilibres phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 sélénazolinones-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 imino-2 ou méthylimino-2 sélénazolidinones-4 (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) et (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b) la forme amino (I) prédomine, contrairement à ce qui a été récemment (5) affirmé.

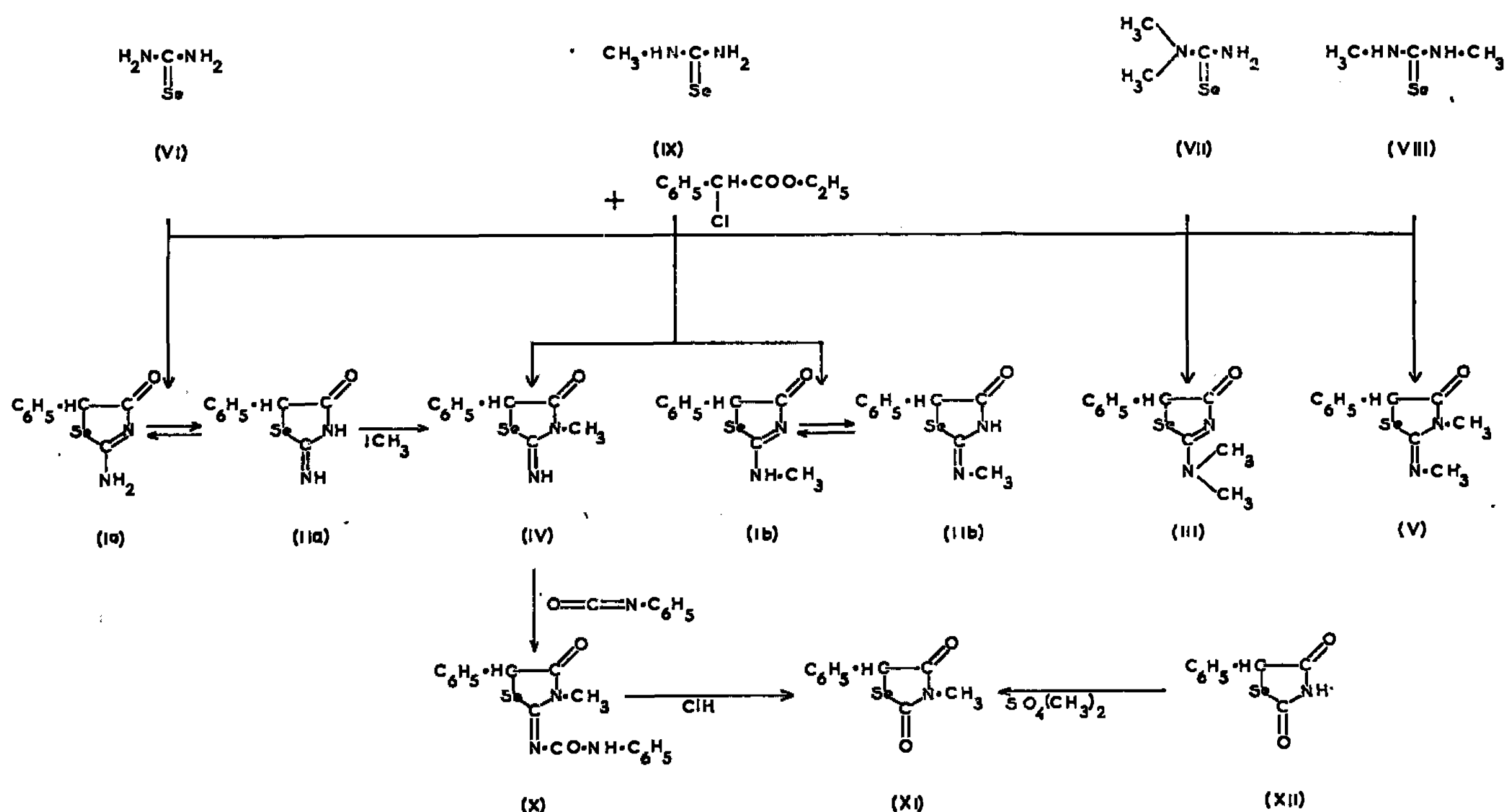
La prédominance de la forme amino dans les équilibres tautomères : phényl-5 amino-2 et alcoylamino-2 oxazolinones-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 imino-2 et alcoylimino-2 oxazolidinones-4 [(1), (2), (3)], ainsi que dans ceux des isostères soufrés : phényl-5 amino-2 et alcoylamino-2 thiazolinones-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 imino-2 et alcoylimino-2 thiazolidinones-4 [(3), (4)] a été précédemment établie. Dans un récent Mémoire (5), Comrie, Dingwall et Stenlake affirment que dans l'équilibre tautomère phényl-5 amino-2 sélénazolinone-4 (I a)  $\rightleftharpoons$  phényl-5 imino-2 sélénazolidinone-4 (II a), la forme imino (II a) au contraire prédomine. Cette discordance entre trois séries de composés isostères nous a semblé surprenante.

L'examen des conditions dans lesquelles Comrie et coll. (5) déterminent les spectres ultraviolets de leurs composés, révèle que celui d'une de leurs substances modèles : la phényl-5 éthyl-3 éthylimino-2 sélénazolidinone-4, a été enregistré en présence d'un équivalent d'acide chlorhydrique. Il représente donc, non pas le spectre de la molécule, mais celui de son cation, et ne peut donc pas être comparé aux spectres des composés modèles amino et du composé (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a), déterminés sans addition d'acide, c'est-à-dire à l'état de molécules. De plus, l'introduction de groupements méthyles sur l'azote exocyclique doit provoquer normalement un effet bathochrome [(1), (2), (4), (6), (7)], autrement dit la longueur d'onde du maximum d'absorption du composé (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) doit être non pas égale, mais inférieure de quelques millimicrons, à celle du composé modèle amino (III). Or tel est exactement le cas des sélénazolinones (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) et (III) d'après les valeurs des  $\lambda_{\max}$  indiquées par Comrie et coll. (5), si l'on admet que le composé (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) prédomine sous la forme amino et non pas imino comme ils l'affirment (5). A la lumière de ces observations nous avons pensé qu'il était utile de réexaminer quelle forme tautomère prédomine réellement dans l'équilibre (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a).

Dans ce but nous avons synthétisé, d'une part les composés (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) et (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b), d'autre part les trois composés modèles de structure irréfutable : la phényl-5 diméthylamino-2 sélénazolinone-4 (III), la phényl-5 méthyl-3 imino-2 sélénazolidinone-4 (IV) et la phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 sélénazolidinone-4 (V). Toutes ces sélénazolinones et sélénazolidinones ont été préparées par action de l' $\alpha$ -phényl  $\alpha$ -chloroacétate d'éthyle



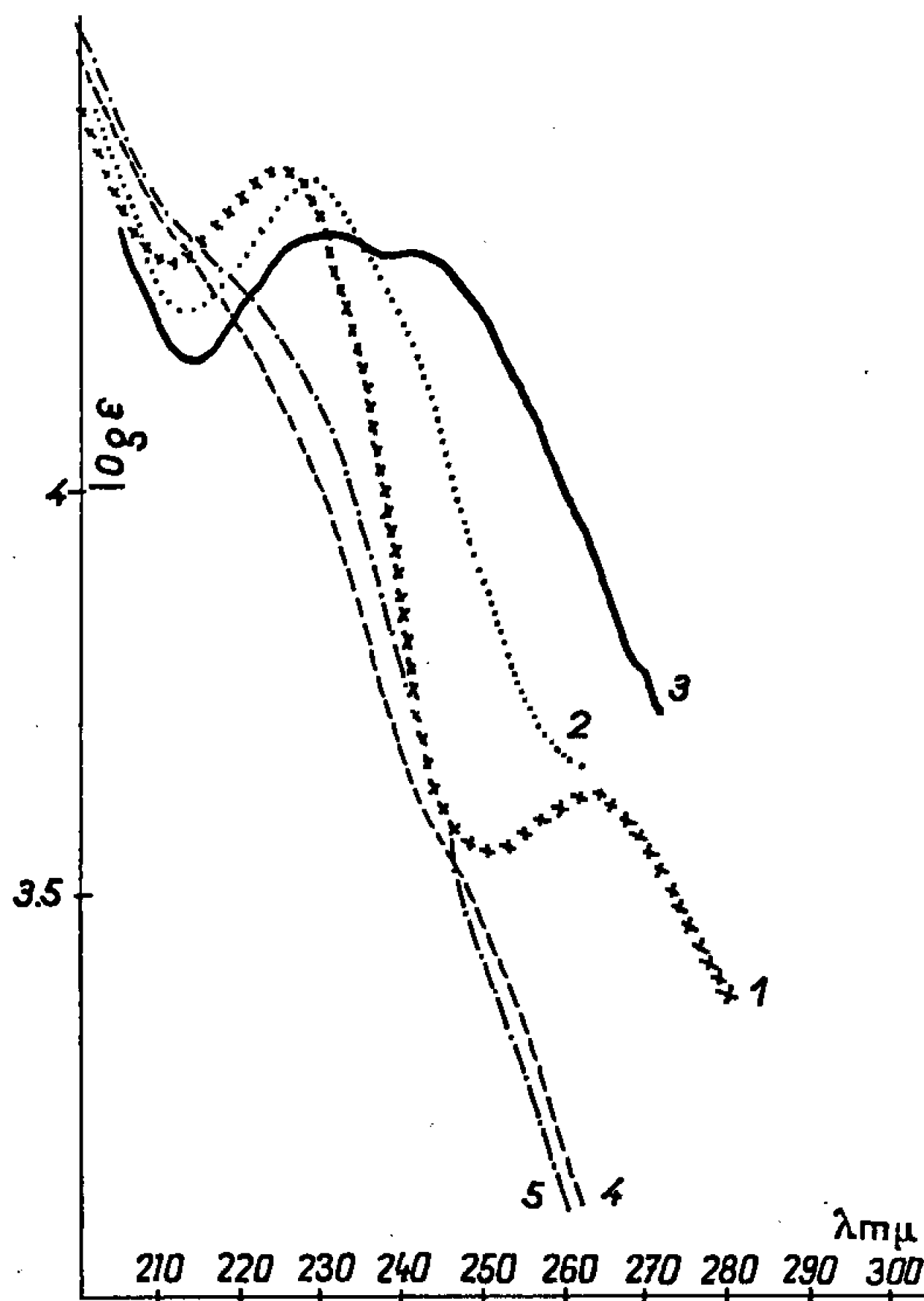
sur la sélénourée correspondante au sein de l'alcool bouillant, en présence d'acétate de sodium. Ainsi, à partir de la sélénourée <sup>(8)</sup> (VI) et de la N, N-diméthylsélénourée <sup>(9)</sup> (VII), nous avons obtenu respectivement le composé (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) [F 265-266°, F litt. <sup>(3)</sup> 200-204°], et la phényl-5 diméthylamino-2 sélénazolinone-4 (III) (F 144°; analyse : C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OSe, calculé %, C 49,43; H 4,49; N 10,48; trouvé %, C 49,39; H 4,51; N 10,77); à partir de la N, N'-diméthylsélénourée (VIII) (F 98-100°; analyse : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Se, calculé %, C 23,84; H 5,29; trouvé %, C 23,48; H 5,04), préparée suivant la méthode de Zingaro et coll. <sup>(10)</sup> en faisant passer un



courant d'hydrogène sélénié dans une solution étherée de diméthylcarbo-diimide <sup>(11)</sup> en présence d'ammoniaque concentrée, la phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 sélénazolidinone-4 (V) (F 98-99°; analyse : C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OSe, calculé %, C 49,43; H 4,49; N 10,48; trouvé %, C 49,32; H 4,45; N 10,76). Enfin, à partir de la méthylsélénourée (IX) (F 156-157°; analyse : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Se, calculé %, C 17,52; H 4,38; trouvé %, C 17,50; H 4,43), obtenue par action d'une solution alcoolique saturée d'ammoniac sur l'isosélénocyanate de méthyle, lui-même préparé par addition de sélénium à la méthylcarbylamine selon une technique de Collard-Charon et Renson <sup>(12)</sup>, nous avons isolé, d'une part le composé (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b) (F 174-175°; analyse : C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OSe, calculé %, C 47,43; H 3,95; N 11,07; trouvé %, C 47,46; H 3,94; N 11,39) avec 14 % de rendement, d'autre part la phényl-5 méthyl-3 imino-2 sélénazolidinone-4 (IV) (F 115°; analyse : C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OSe, calculé %, C 47,43; H 3,95; N 11,07; trouvé %, C 47,45; H 3,99; N 11,29) avec 20 % de rendement. Cette dernière sélénazolidinone-4 a été identifiée au composé isolé en méthylant la sélénazolinone (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a), par un fort excès d'iodure de méthyle, au sein de



l'alcool. La structure du composé (IV) a été établie, en hydrolysant, par l'acide chlorhydrique concentré, la phényl-5 méthyl-3 phénylcarbamoylimino-2 sélénazolidinone-4 (X) (F 184-185°); analyse :  $C_{17}H_{15}N_3O_2Se$ , calculé %, C 54,84; H 4,03; N 11,29; trouvé %, C 54,71; H 4,00; N 11,28), préparée par action de l'isocyanate de phényle sur le composé (IV), en phényl-5 méthyl-3 sélénazolidine dione-2.4 (XI) (F 96°; analyse :



Spectres ultraviolets.

× × × × 1, phényl-5 amino-2 sélénazolinone-4; ..... 2, phényl-5 méthylamino-2 sélénazolinone-4; ————— 3, phényl-5 diméthylamino-2 sélénazolinone-4; ----- 4, phényl-5 méthyl-3 imino-2 sélénazolidinone-4; · — · 5, phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 sélénazolidinone-4.

$C_{10}H_9NO_2Se$ , calculé %, C 47,24; H 3,54; N 5,51; trouvé %, C 47,15; H 3,60; N 5,57). Cette dione (XI) a été identifiée au composé préparé en méthylant la phényl-5 sélénazolidine dione-2.4 (XII) [F 164-165°, F litt. <sup>(13)</sup> 160-162°], par le sulfate de diméthyle en milieu alcalin.

Contrairement à ce qui a été observé dans la série des amino-2 oxazolinones-4 <sup>(1)</sup>, la comparaison des spectres infrarouges des composés (I a)  $\rightleftharpoons$  (H a) et (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b) à ceux des composés modèles (III), (IV) et (V) ne fournit aucun renseignement sur la forme qui prédomine dans ces équilibres. En effet, la conjugaison des doubles liaisons dans la molécule (III) ne provoque pas d'abaissement notable des fréquences d'absorp-



tion des bandes de vibration de valence  $\text{—C=O—}$  et  $\text{—C=N—}$ , par rapport à celles des composés (IV) et (V) dont les doubles liaisons ne sont pas conjuguées. Ce phénomène, déjà observé dans la série des amino-2 thiazolinones-4<sup>(4)</sup>, est certainement dû à l'effet hypsochrome résultant de la substitution de l'O-1 des amino-2 oxazolinones-4 par un atome de sélénium.

En comparant les  $\lambda_{\text{max}}$  des spectres ultraviolets<sup>(14)</sup> des composés (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) ( $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ m}\mu$ ,  $\varepsilon = 25\,335$ ) et (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b) ( $\lambda_{\text{max}} = 229 \text{ m}\mu$ ,  $\varepsilon = 23\,800$ ) à ceux du composé modèle (III) ( $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ m}\mu$ ,  $\varepsilon = 21\,100$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ m}\mu$ ,  $\varepsilon = 20\,050$ ), on remarque le déplacement bathochrome régulier du  $\lambda_{\text{max}}$  par l'introduction successive de groupements méthyles. Cette constatation, d'une part, le fait, d'autre part, que les courbes d'absorption des composés modèles imino (IV) et (V) ne présentent pas de maximums bien définis mais uniquement de légers points d'inflexion, laisse présumer que les formes amino (I) prédominent.

Enfin, la comparaison des pKa<sup>(15)</sup> des composés (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) (pKa 1,88), (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b) (pKa 1,71) à ceux des composés (III) (pKa 1,40), (IV) (pKa 4,22) et (V) (pKa 3,68), confirme définitivement la prédominance de la forme amino (I) dans les équilibres (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) et (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b).

On peut donc conclure que, contrairement à ce qui a été affirmé par Comrie et coll.<sup>(5)</sup>, c'est la forme amino qui prédomine dans les équilibres tautomères phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 sélénazolinones-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 imino-2 ou méthylimino-2 sélénazolidinones-4, de même que dans ceux de leurs isostères oxygénés et soufrés.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(1) H. NAJER, R. GIUDICELLI, J. MENIN et J. LOISEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2173.

(2) CH. F. HOWELL, N. Q. QUINONES et R. A. HARDY, *J. Org. chem.*, 27, 1962, p. 1686.

(3) H. NAJER, J. ARMAND, J. MENIN et N. VORONINE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4343.

(4) H. NAJER, R. GIUDICELLI, C. MOREL et J. MENIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.

(5) A. M. COMRIE, D. DINGWALL et J. B. STENLAKE, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5713.

(6) L. C. ANDERSON et N. V. SEEGER, *J. Amer. chem. Soc.*, 71, 1949, p. 340.

(7) H. NAJER, J. MENIN, J. F. GIUDICELLI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4579.

(8) A. VERNEUIL, *Ann. Chim.*, [6], 9, 1886, p. 294.

(9) F. C. BENNETT et R. A. ZINGARO, *Organic Syntheses*, collective volume IV, p. 359, J. Wiley and Sons, Inc.

(10) R. A. ZINGARO, F. C. BENNETT et G. W. HAMMAR, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 292.

(11) H. LECHER, *Ann.*, 445, 1925, p. 54.

(12) C. COLLARD-CHARON et M. RENSON, *Bull. Soc. chim. belge*, 71, 1962, p. 531.

(13) A. M. COMRIE, D. DINGWALL et J. B. STENLAKE, *J. Pharm. Pharmacol.*, 16, 1964, p. 268.

(14) Les spectres ultraviolets ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann DK 2 A, dans des cellules de quartz de 0,1 cm d'épaisseur à la concentration, dans l'alcool, de 0,05 mg/ml.

(15) Les mesures de pKa ont été effectuées sur un spectrophotomètre Beckmann DK 2 A à double faisceau, à la concentration de  $2 \cdot 10^{-5}$  M. Les solutions ont été préparées en diluant une solution méthanolique mère de concentration  $2 \cdot 10^{-3}$  M, à l'aide d'une solution aqueuse tamponnée au pH désiré. La force ionique de ces solutions a été rendue sensiblement constante par addition de chlorure de sodium,  $\mu \sim 0,25$ .

(H. N., 44, avenue de New York, Paris, 16<sup>e</sup>.)



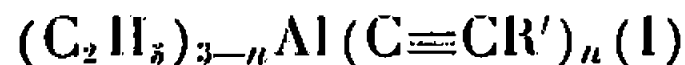
CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés acétyléniques de l'aluminium.*

Note (\*) de M. HENRI DEMARNE, présentée par M. Georges Champetier.

Les trialcynyl-aluminiums complexés du type (II) ont été obtenus par l'action d'un sodique acétylénique sur le chlorure d'aluminium, soit au sein du complexant comme solvant, soit avec introduction ultérieure de celui-ci.

La réactivité de ces composés vis-à-vis des dérivés carbonylés a été examinée. Les caractéristiques spectrales de quelques-uns d'entre eux sont reportées.

Les composés acétyléniques de l'aluminium du type



n'ont pu être obtenus non complexés que lorsque  $n = 1$  (<sup>1</sup>).

Lorsque  $n$  est supérieur à 1, il est nécessaire de stabiliser la molécule par l'apport d'un donneur d'électrons. Quelques-uns des dérivés ainsi stabilisés ont déjà été décrits [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. La présente Note relate l'obtention et les propriétés de composés du type  $(RC\equiv C)_3Al:D(II)$  dans lesquels la stabilisation est obtenue par la présence d'une molécule complexante D possédant un atome donneur d'électrons (diéthyl éther, tétrahydrofuranne, dioxanne, triéthyl amine).

Les composés (II) peuvent être synthétisés :

— soit par action du chlorure d'aluminium sur un sodique acétylénique au sein du complexant comme solvant :



— soit par addition au complexe ainsi formé, d'une molécule complexante plus associante :



Le mode opératoire suivant a été adopté : à l'alcynure de sodium, préparé au sein de (D), on ajoute à la température ambiante la solution du chlorure

TABLEAU I.

	R.	Complexant (D).	Méthode.	Rdt (%).	F (°C) (f).
	H.....	T. H. F.	A	68	56-57
(d)	H.....	Dioxanne	B	Quant.	150 d
(a)	CH <sub>3</sub> .....	Éther	A	50	78
(e)	CH <sub>3</sub> .....	T. H. F.	B	Quant.	86
(e)	CH <sub>3</sub> .....	Dioxanne	B	Quant.	148-150 d
(e)	CH <sub>3</sub> .....	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	B	Quant.	119
(b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Éther	A	64	Huile
(c)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Dioxanne	B	Quant.	127 d
(e)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	B	Quant.	74
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	Éther	A	63	132-134 d
(c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	»	A	47	78-81 d
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )—..	»	A	61	68
(e)	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )—..	T. H. F.	B	Quant.	78

(a) Al % calc., 12,38; tr., 12,26. — (b) Al % calc., 10,38; tr., 10,34. — (c) Cyclohexényle. — (d) Solvant réactionnel : tétrahydrofuranne. — (e) Solvant réactionnel : éther. — (f) Les points de fusion ont été obtenus en capillaires scellés sous vide.



d'aluminium dans (D). Après une agitation de quelques minutes, on décante les sels minéraux et l'on isole le produit brut par élimination du solvant sous vide. Le produit est purifié par recristallisation dans l'hexane.

Toutes ces opérations sont conduites dans une atmosphère d'azote sec dépourvu d'oxygène. Le rendement de l'étape (A) est de l'ordre de 40 à 60 %, celui de l'étape (B) est voisin de 100 %. Les composés obtenus sont des solides blancs cristallisés.

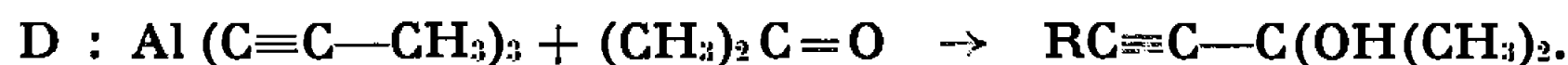
Ces composés sont instables à l'air, détruits par l'humidité. Ils sont conservés en tubes scellés sous vide. Leur structure a été déterminée dans tous les cas par résonance magnétique nucléaire. La réaction (B) n'est possible que lorsque D' est plus associant que D soit, en ce qui nous concerne, dans le sens



Dans tous les cas, le rapport molaire complexant/aluminique est égal à 1, même en ce qui concerne le dioxanne.

Les composés (II) utilisés en tant qu'agents d'alcynylation, conduisent avec une cétone aliphatique, à l'alcool  $\alpha$ -acétylénique correspondant tableau II).

TABLEAU II.



N°	D	Solvant; conditions.	$\text{>C=O/Al.}$	Rdt (%) (III) par rapport à l'aluminique (*).	% Oxyde de mési- tyle/ (cétone).
(a).....	T. H. F.	{ T. H. F., 20°, 20 mn " , + 50°, 1 h	3 3	42 51	1,8 4
(b).....	Éther	{ Benzène, 20°, 20 mn " , + 50°, 1 h	3 3	45-50 75	0,8 6
(c).....	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	{ Benzène, 20°, 20 mn " , + 50°, 1 h	1 1	6 10	0 0
(d).....	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	{ Benzène, 20°, 20 mn " , + $\Delta$ 50°, 1 h	3 3	21 23	Traces 2,4
(e).....	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Benzène, 20°, 20 mn	6	13	< 1
(f).....	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Benzène, 20°, 20 mn	9	13	< 1

(\*) Rendements déterminés par C. P. P. V.

Dans tous les cas, l'attaque du réactif carbonylé ne se porte que sur l'un des trois radicaux insaturés portés par l'atome d'aluminium, comme le montrent les rendements obtenus (rapport molécules d'alcool formés/molécules du composé aluminique) même lorsqu'on opère avec un excès de cétone.

D'autre part, cette attaque semble affectée par la nature de l'entité complexante (D), la réactivité décroissant lorsque l'énergie de la liaison D-Al croît (tableau II, b, c).

Cependant, les rendements semblent abaissés par la présence d'un excès de réactif cétonique par rapport au composé aluminique (tableau II, c à f).



L'étude spectrale des complexes obtenus a permis de caractériser leur structure, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif.

Nous reportons ci-dessous les caractéristiques infrarouges de quelques-uns des composés synthétisés (III) ainsi que les résultats obtenus en résonance magnétique nucléaire (IV).

TABLEAU III.

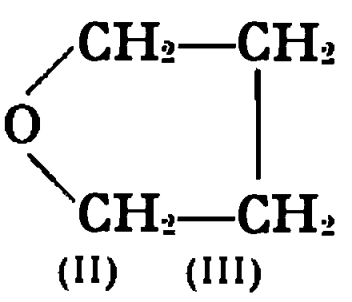
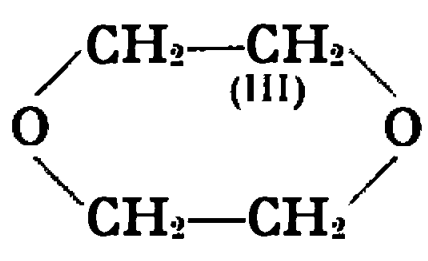
R.	D.	$\nu$ (C $\equiv$ C) (cm <sup>-1</sup> $\pm$ 5 cm <sup>-1</sup> ).	R.	D.	$\nu$ (C $\equiv$ C) (cm <sup>-1</sup> $\pm$ 5 cm <sup>-1</sup> ).
CH <sub>3</sub> . . . . .	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	2 145 (a)	CH <sub>3</sub> . . . . .	(C <sub>2</sub> H) <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	2 1482 (b)
CH <sub>2</sub> =C— . . .   CH <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	2 130 (a)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	Dioxanne	2 143 (a)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	2 110 (b)	CH <sub>3</sub> . . . . .	T. H. F.	2 153 (a)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	2 143 (b)	H (c) . . . . .	Dioxanne	2 003 (b)

(a) Bande de forte intensité. — (b) Bande de moyenne intensité. — (c)  $\nu \equiv \text{CH}$  : 3 280 cm<sup>-1</sup>.

TABLEAU IV.

## Résonance magnétique nucléaire.

Déplacements chimiques caractéristiques des composés (II) : (RC $\equiv$ C)<sub>3</sub>Al. D.

R.	D.	$\delta \cdot 10^{-6} \pm 0,03 \cdot 10^{-6}$ .	R.	D.	$\delta \cdot 10^{-6} \pm 0,03 \cdot 10^{-6}$ .
—CH <sub>3</sub> ... (I)	O(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (II) . (III)	(I) singulet, 1,73 (II) quadruplet centré à 4,11 (III) triplet centré à 1,38	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ... (I) (II)	O(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (III) (IV)	(I) quadruplet centré à 2,13 (II) triplet centré à 1,11 (III) quadruplet centré à 4,35 (IV) triplet centré à 1,50
—CH <sub>3</sub> ... (I)		(I) singulet, 1,78 (II) multiplet centré à 4,22 (III) multiplet centré à 2,11	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ... (I) (II)		(I) quadruplet centré à 2,14 (II) triplet centré à 1,15 (III) singulet, 4,07
—CH <sub>3</sub> ... (I)	N(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (II) (III)	(I) singulet, 1,77 (II) quadruplet centré à 2,82 (III) triplet centré à 1,20	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ... (II) (I)	N(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (III) (IV)	(I) { triplets super- posés centrés (IV) { respectivement à 1,13 et 1,25 (II) quadruplet centré à 2,13 (III) quadruplet centré à 2,90

Spectres effectués à 60 mHz, dans le tétrachlorure de carbone, à des dilutions de 5 à 10 % en poids. Référence interne : tétraméthylsilane.

Ces résultats mettent en évidence une influence de l'atome d'aluminium conduisant à :

— un abaissement sensible (50 à 100 cm<sup>-1</sup>) de la fréquence de la bande d'absorption caractéristique de la triple liaison C $\equiv$ C;



— une forte variation, vers les champs faibles, du déplacement chimique caractérisant les protons méthyléniques portés par le carbone en  $\alpha$  de l'hétéroatome (O, N) du donneur (de l'ordre de  $0,5 \cdot 10^{-6}$ );

— peu de variations par contre, en ce qui concerne le déplacement chimique caractéristique des protons méthyliques et méthyléniques jouxtant la triple liaison portée par l'atome d'aluminium [contrairement aux mêmes protons d'un composé non saturé (1)].

Ceci nous a conduit à penser que seuls les électrons  $p$  de l'hétéroatome contribuent à combler la sous-couche  $2p$  de l'aluminium.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(1) H. DEMARNE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1992.

(2) K. ZIEGLER, *Ang. Chem.*, 68, 1956, p. 721.

(3) P. CHINI, A. BARADEL, E. PAULUZZI et M. DEMALDE, *Gaz. Chim. Ital.*, 44, 1962, p. 1220.

(Laboratoire de Recherches  
de Chimie organique de l'École Nationale supérieure  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)

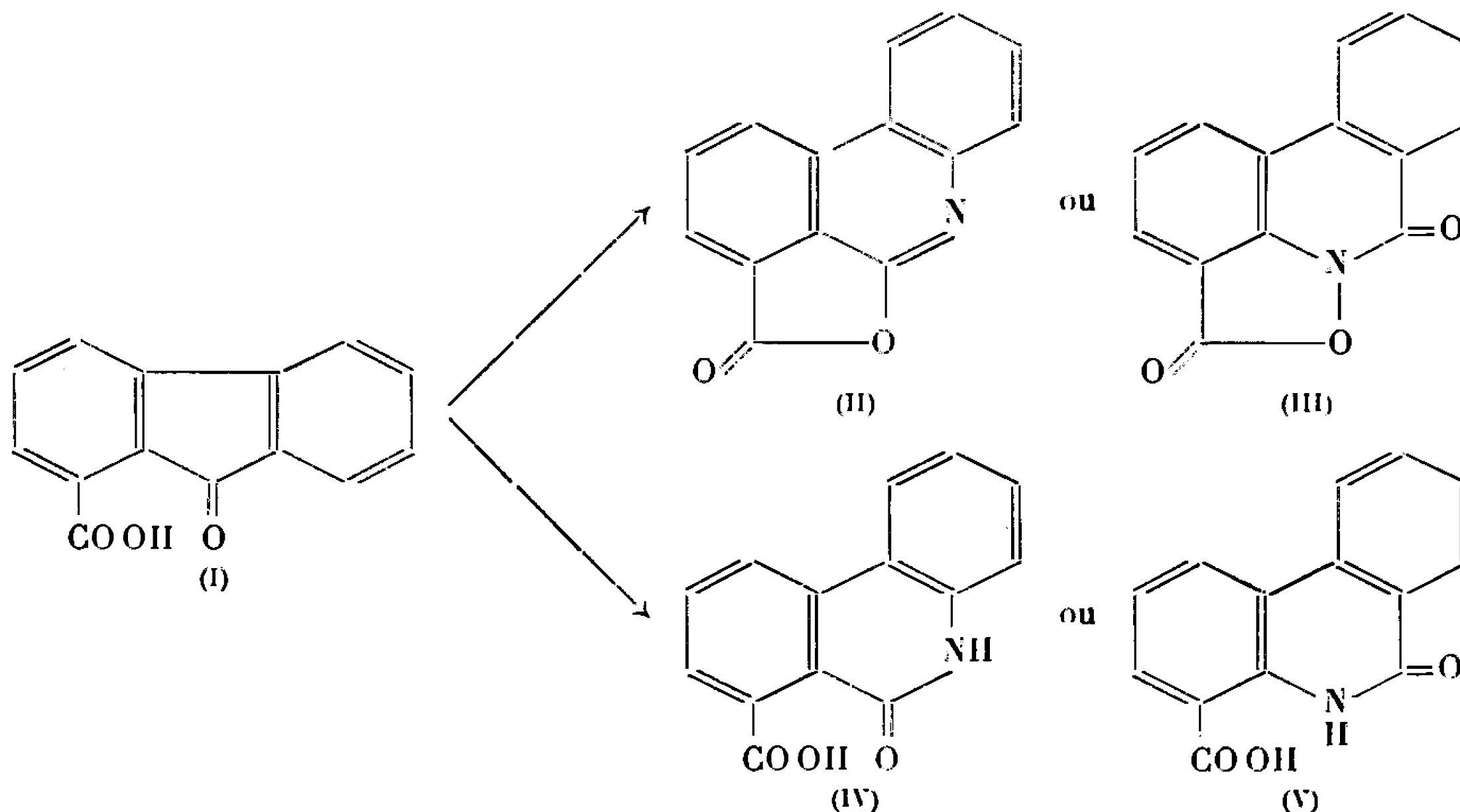


CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une anomalie de la réaction de Schmidt appliquée à un acide fluorénone-carboxylique*. Note (\*) de MM. **ALBERT RESPLANDY**, **PIERRE LE ROUX** et **CHARLES MENTZER**, présentée par M. Roger Heim.

L'action de l'acide azothydrique sur la carboxy-1 fluorénone-9 aboutit non pas à une substance présentant un enchainement  $\text{—CO—NH—}$  intracyclique comme l'avaient suggéré Cook et Moffatt, mais à une orthoxazine dont la structure a pu être établie d'une façon univoque.

A l'occasion de recherches dans le domaine des azafluoranthènes, Cook et Moffatt <sup>(1)</sup> ont étudié l'action de l'acide azathydrique selon Schmidt sur la carboxy-1 fluorénone-9 (I). Ils ont ainsi obtenu un mélange qui par fractionnement leur a fourni deux substances fondant respectivement à 223-224° et à 299°. Sans apporter de preuves certaines de la structure de ces deux substances, ils ont cependant admis que le premier de ces composés devait répondre à l'une des formules développées II ou III. Les structures IV ou V ont été avancées pour la substance fondant à 299°.

Ayant eu besoin pour nos propres travaux des acides phénanthridones-carboxyliques IV et V, nous avons été amenés à reproduire les synthèses de Cook et Moffatt en vue de vérifier les structures attribuées par ces auteurs aux produits de la réaction de Schmidt.



Il nous a été possible d'accéder aisément à une substance fondant à 223-224°, insoluble dans les liqueurs alcalines, et répondant à la formule  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_2$ .



*Analyse* : calculé %, C 76,01; H 3,19; N 6,33; trouvé %, C 76,03 et 76,30; H 3,26 et 3,46; N 6,00 et 6,24.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{nujol}}$  5,80  $\mu$  ( $\neq 1720 \text{ cm}^{-1}$ ); 6,07  $\mu$  ( $\neq 1650 \text{ cm}^{-1}$ ); 6,24  $\mu$  ( $\neq 1600 \text{ cm}^{-1}$ ).

$\lambda_{\text{max}}^{\text{éthanol}}$  242 m $\mu$ ; 261 m $\mu$ ; 310 m $\mu$  avec respectivement  $\log \epsilon$  3,34; 2,97; 2,54.

$\lambda_{\text{min}}^{\text{éthanol}}$  255 m $\mu$ ; 288 m $\mu$  avec respectivement  $\log \epsilon$  2,92; 2,42.

Pensant avoir obtenu la lactone II, nous avons traité ce composé par une solution saturée chaude de bicarbonate de sodium pour aboutir à IV. Après refroidissement, l'acidification du milieu a donné lieu à un précipité floconneux qui a été essoré puis recristallisé dans l'alcool. Nous avons ainsi obtenu des aiguilles jaunes F 274-276° (instantané) ou 217-220° (microplatine de Kofler), de constitution  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$ .

*Analyse* : calculé %, C 70,29; H 3,79; N 5,86; trouvé %, C 70,16 et 70,30; H 3,57 et 3,69; N 5,96 et 5,80.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{nujol}}$  3,10  $\mu$  ( $\neq 3200 \text{ cm}^{-1}$ ); 5,97  $\mu$  ( $\neq 1670 \text{ cm}^{-1}$ ); 6,24  $\mu$  ( $\neq 1600 \text{ cm}^{-1}$ ).

$\lambda_{\text{max}}^{\text{éthanol}}$  243 m $\mu$ ; 258 m $\mu$ ; 308 m $\mu$ ; avec respectivement  $\log \epsilon$  3,10; 3,09; 2,49.

$\lambda_{\text{min}}^{\text{éthanol}}$  254 m $\mu$ ; 288 m $\mu$ ; avec respectivement  $\log \epsilon$  3,06; 2,228.

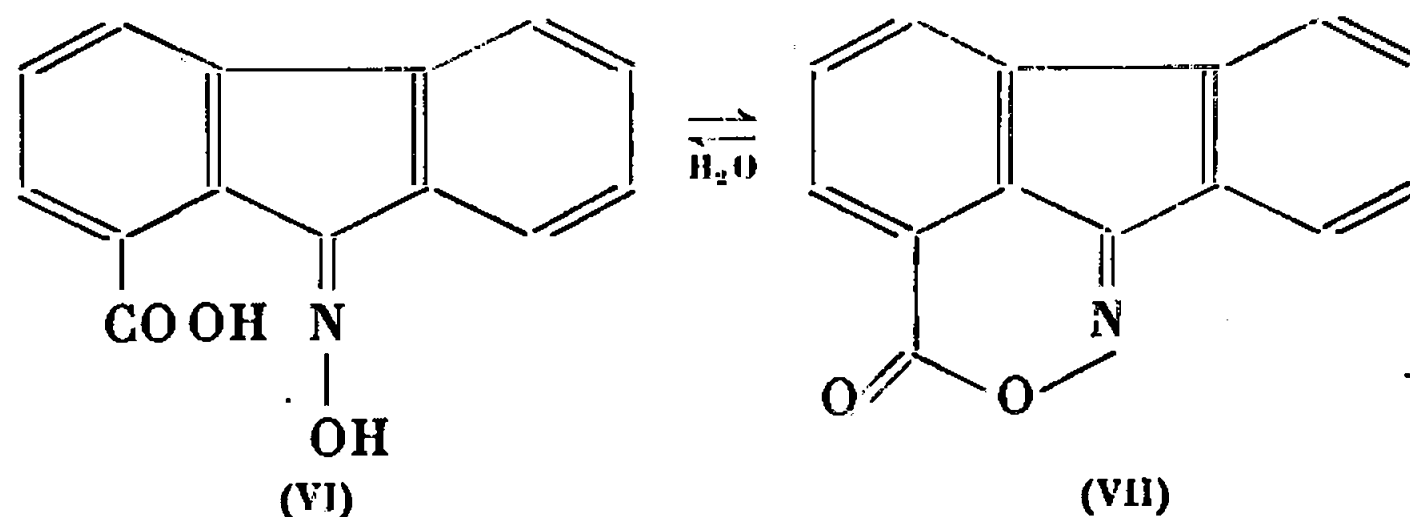
Nous avons envisagé de préparer simultanément IV en opérant une transposition de Beckmann sur l'oxime de I d'après la technique utilisée par Horning et coll. (3) pour passer de la fluorénone-9 oxime à la phénanthridone. Ces auteurs ont en effet vérifié qu'un tel réarrangement s'effectue bien dans l'acide polyphosphorique, mais seulement au delà de 175-180°.

En reprenant ce protocole nous avons fait les constatations suivantes :

1° L'oxime (VI) obtenue par action de l'hydroxylamine sur I s'avère identique au produit F 274-276° (le point de fusion du mélange des produits n'est pas abaissé, les spectres infrarouges sont superposables).

2° Le traitement de cette oxime par l'acide polyphosphorique à chaud donne une substance identique au composé F 223-224° (point de fusion, spectres infrarouges) obtenu par action de l'acide azothydrique sur I et de formule  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_2$ .

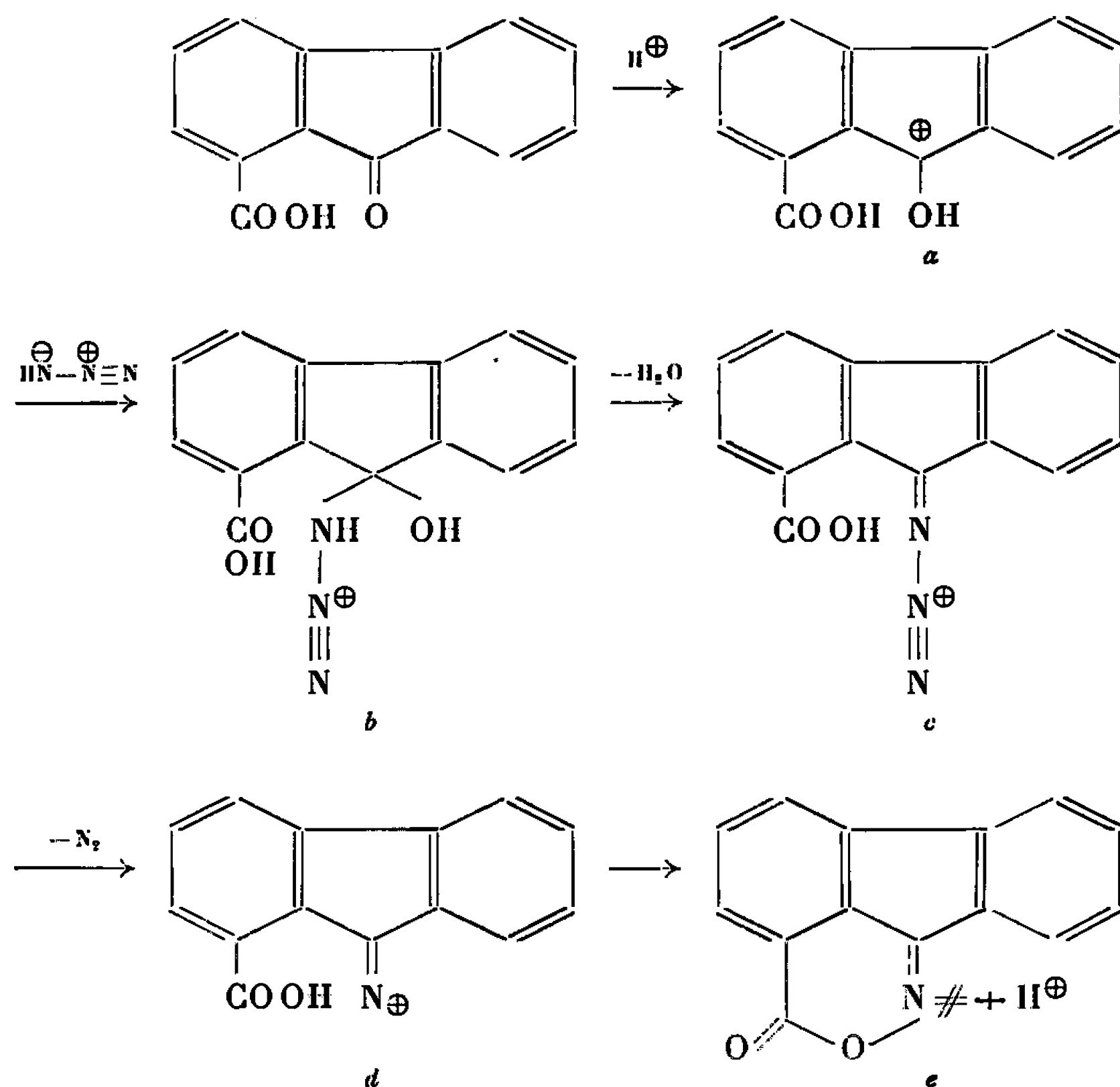
Nous en déduisons qu'il s'est formé une orthoxazine (VII) dont l'hétérocycle s'ouvre en présence de bicarbonate de sodium avec fixation d'une molécule d'eau.





La preuve absolue qu'un atome d'azote n'a pas été intégré dans le cycle pentagonal est obtenue en régénérant le produit de départ au moyen d'une hydrolyse, par de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, de l'oxime (VI) préparée par l'une ou l'autre voie.

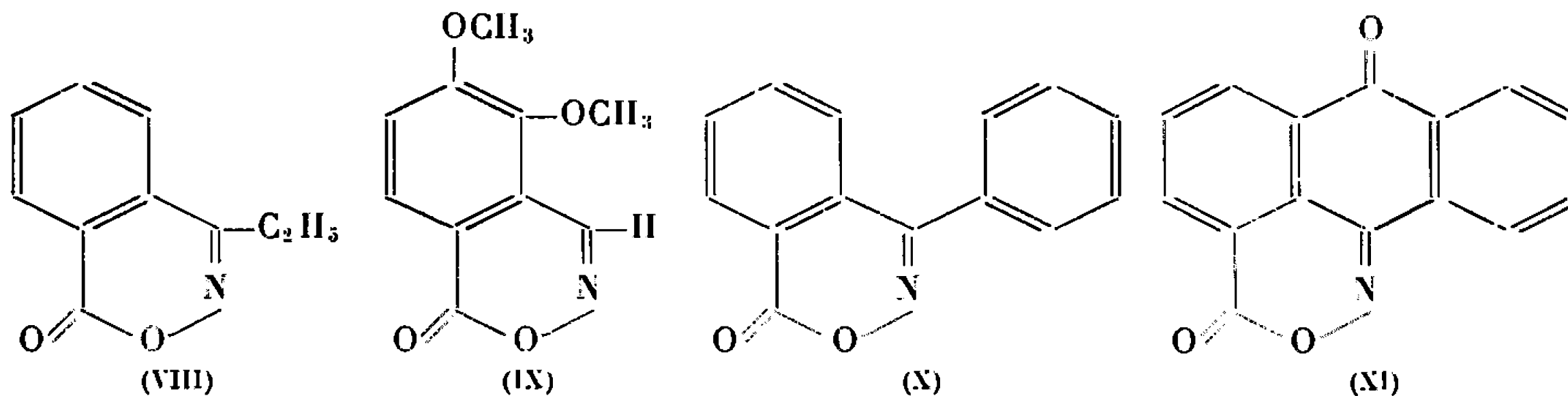
Ces faits expérimentaux nous amènent à considérer que l'acide azothydrique agit sur I selon le schéma ci-après :



Les étapes *a*, *b*, *c* et *d* correspondent au mécanisme classique de Schmidt (<sup>5</sup>). Dans le dernier stade *e* au contraire, il faut admettre que, au lieu de la transposition qui devrait amener sur l'azote l'un des carbones situés en  $\beta$ , il se forme une lactone, avec libération d'un proton. Entre les stades *d* et *e* on peut d'autant moins envisager un terme intermédiaire correspondant à l'oxime (VI), qu'en nous replaçant dans les conditions de l'expérience (chloroforme-acide sulfurique à 45°), il ne nous a pas été possible de réaliser la déshydratation de cette oxime, qui se laisse transformer en lactone à une température nettement plus élevée.

Notons pour terminer que les substances connues comportant dans leur molécule un cycle orthoxazine sont assez rares. De plus, les quelques représentants de ce groupe, entre autres les composés (VIII) (<sup>2</sup>), (IX) (<sup>4</sup>), (X) (<sup>7</sup>), (XI) (<sup>8</sup>) ont été préparés uniquement par l'action de l'hydroxylamine sur les cétones orthocarboxylées correspondantes.





Le composé (VII) peut donc être considéré comme la première orthoxazine résultant d'une réaction de Schmidt sur une cétone ortho-carboxylique.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. W. COOK et J. S. MOFFATT, *J. Chem. Soc.*, 70, 1950, p. 1160.

(<sup>2</sup>) A. DAUBE, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 206.

(<sup>3</sup>) E. C. HORNING, V. L. STROMBERG et H. A. LLOYD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5153.

(<sup>4</sup>) C. LIEBERMANN, *Chem. Ber.*, 19, 1886, p. 2279.

(<sup>5</sup>) J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions*, Masson, Paris, 1957, p. 224.

(<sup>6</sup>) R. E. ROSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, 1911, p. 390.

(<sup>7</sup>) F. H. THORP, *Chem. Ber.*, 26, 1893, p. 1262.

(<sup>8</sup>) F. ULLMANN et VAN DER SCHALK, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 128.

(Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle,  
63, rue de Buffon, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les lipides hydrophiles du tourteau d'arachide déshuilé*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> JANINE PROMAYON, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le système eau-alcool-benzène permet d'extraire commodément les lipides en opérant sur une quantité de matière première aussi grande qu'on veut. Les lipides ne figurent pas en totalité dans la phase organique; une partie est en solution hydro-alcoolique. L'étude des deux fractions montre que les lipides neutres sont entièrement dans la première; les lipides polaires sont partagés entre les deux, sans différence appréciable de composition.

Ce matériel pauvre en lipides convient particulièrement pour la comparaison des différents procédés d'extraction. Il a permis de confirmer, d'une part l'avantage qu'il y a à opérer sur un matériel réhydraté plutôt que sur un matériel sec, d'autre part la supériorité de la méthode azéotrope (<sup>3</sup>) sur les procédés classiques du point de vue du rendement (<sup>4</sup>). L'emploi du système eau-alcool-benzène porté à l'ébullition ne provoque-t-il pas des dégradations en cours d'opération?

Pour essayer de nous en rendre compte, nous avons établi un mode opératoire à froid inspiré de celui qui était déjà en usage pour la levure (<sup>1</sup>). En vue d'obtenir la quantité de lipides exigée par les déterminations variées que nous avons en perspective, nous avons établi le mode opératoire suivant, permettant d'épuiser 50 g de poudre de tourteau déshuilé avec un volume minimal de solvant.

La poudre réhydratée par 1 ml d'eau par gramme est additionnée de 3 ml d'alcool par gramme et la suspension est rapidement portée à l'ébullition commençante, puis refroidie aussitôt. Ce bref traitement à chaud est nécessaire pour éviter les colmatages. La suspension est transvasée dans un tube de 4 cm de diamètre et la colonne formée est systématiquement épuisée par un mélange alcool-benzène 1/4 v/v. L'opération est terminée lorsque le liquide s'écoule incolore et lorsqu'il n'abandonne rien à l'évaporation. En 1 h environ nous en utilisons 800 ml pour 50 g de poudre, les solutions rassemblées (1 l) sont portées dans une ampoule à décantation. Les phases alcool-benzénique et hydro-alcoolique qui se séparent sont évaporées séparément sous pression réduite à 40°. Le résidu de chacune d'elles est purifié à plusieurs reprises selon Folch (<sup>2</sup>) par partage chloroforme-méthanol-eau.

Nous obtenons au total 19,68 mg de produit pur par gramme de matière sèche dont 18,9 % proviennent de la phase hydro-alcoolique et 81,1 % de la phase alcool-benzénique.

Chacune de ces portions est soumise à différentes déterminations en vue de rechercher si l'hydrophilie apparente des lipides extraits de la phase hydro-alcoolique tient à une différence systématique vis-à-vis des 81,1 % de la phase alcool-benzénique.

L'analyse effectuée par partage sur colonne d'acide silicique avec élution au chloroforme progressivement enrichi en méthanol montre que la totalité des lipides neutres figure, comme on pouvait s'y attendre, dans la



fraction hydrophobe. Ramenés à la totalité des lipides, ils en représentent 40,5 %. En comptant exclusivement les lipides polaires, nous constatons qu'ils se partagent à raison de 32 % dans la solution hydro-alcoolique et 68 % dans la fraction benzénique. La répartition de ces lipides polaires dans le fractionnement chloroforme-méthanol, estimée d'après leur phosphore rapporté au P total des lipides polaires de chacune des phases, fait apparaître leur quasi-identité (tableau I).

TABLEAU I.

*Fractionnement comparé des lipides polaires par le chloroforme-méthanol.*

Méthanol (%) dans l'éluant.	Groupe.	P (%) du P total.	
		Phase hydro-alcoolique.	Phase alcool-benzénique.
5	Acides phosphatidiques.....	1,2	6
20	{ Inositol-phosphatides.....	26,7	27,5
	{ Céphalines.....		
40	{ Glycolipides.....	11,4	3,8
	{ Céphalines.....		
60	{ Glycolipides.....	34,8	47,5
	{ Lécithines.....		
80	{ Lécithines.....	25,5	18,8
+ 4 % d'eau		60,3	66,3

L'étude des lipides polaires contenus dans chacune de ces phases confirme cette identité :

1° Les lipides polaires de la fraction aqueuse et de la fraction benzénique contiennent respectivement 2,30 et 2,52 % de phosphore; 2,8 et 2,2 % de sucres libérables par hydrolyse (calculés en glucose).

2° Par chromatographie en couche mince et en dépit de l'emploi de phases mobiles variées, chacune des fractions lipidiques donne exactement les mêmes taches, à l'exception de celui des lipides neutres, qui sont tous dans la fraction alcool-benzénique (*figure*).

3° La détermination des acides gras des lipides hydrophiles et hydrophobes, effectuée par chromatographie gaz-liquide, montre leur identité en nature et peu de différences dans leur concentration (tableau II).

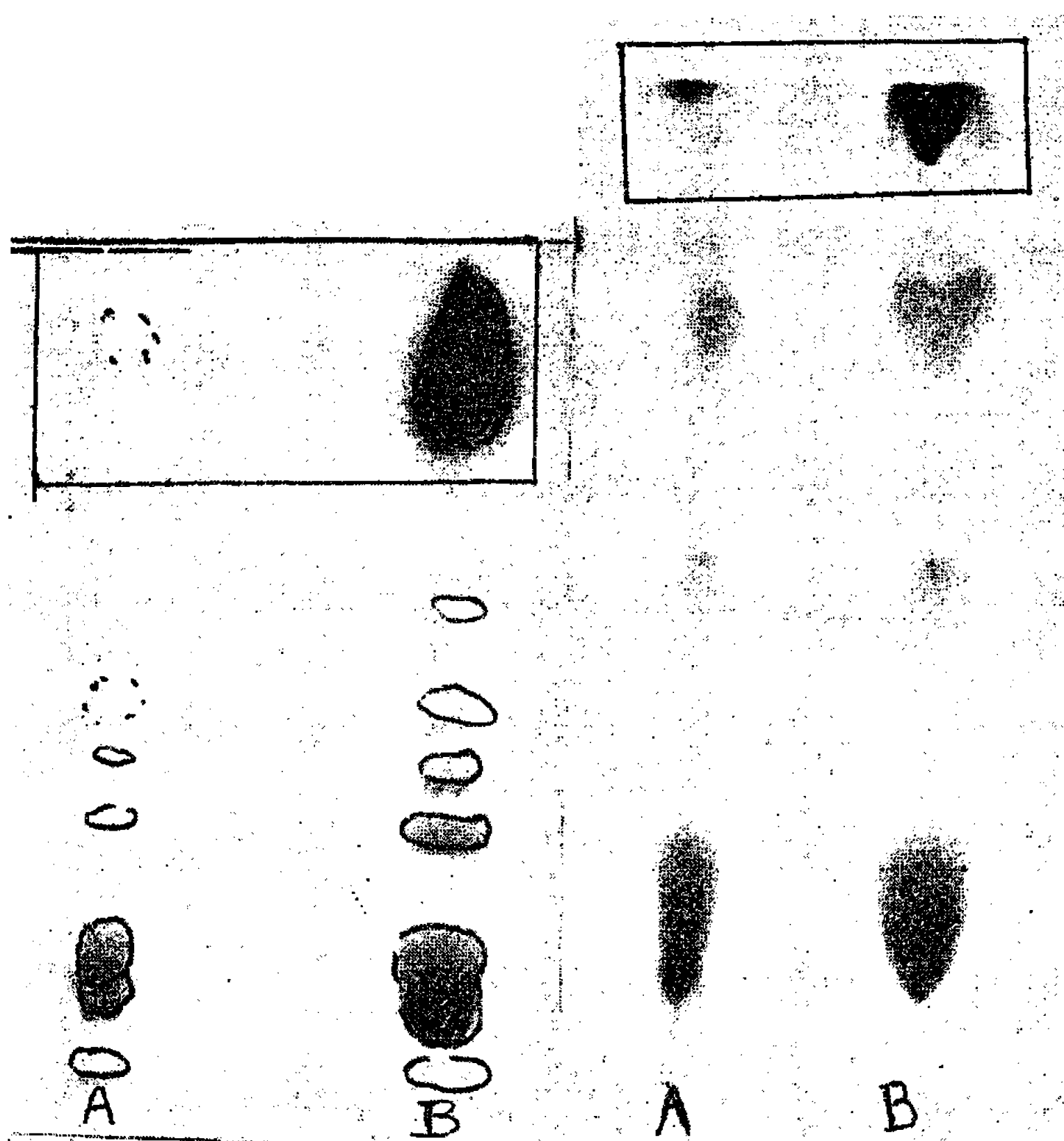
Il résulte des observations du tableau II qu'aucune spécificité ne paraît justifier le passage d'une partie des lipides polaires dans la phase aqueuse, et qu'il s'agirait par conséquent d'un simple phénomène de partage entre la phase aqueuse et la phase benzénique.

Le partage observé n'est pas exactement celui qui se produirait à partir de ces lipides polaires isolés entre les mêmes quantités des mêmes solvants purs. Effectivement l'expérience réalisée montre qu'ils se partagent à raison de 45 % au profit de la solution hydro-alcoolique et 55 % de l'alcool-benzénique au lieu de 18 et 82 % lorsqu'ils sont en solution en présence



d'une même quantité de lipides neutres. Le partage n'est donc pas sous la seule dépendance du volume relatif des deux phases liquides, mais de la présence des lipides neutres qui exercent une rétention dans la phase benzénique et peut-être des sucres, sels, acides aminés, etc. qui exerceraient une rétention moins puissante au profit de la phase aqueuse.

Cette faculté de rétention des cristalloïdes de la phase aqueuse résulte en effet de la comparaison des taux du partage des lipides polaires dans l'opération d'extraction 32 et 68 %, et du partage 18 et 82 % que nous obtenons pour le stock lipidique total pur. Cette rétention exercée



Chromatographie en couche mince (révélation à l'iode).

*A gauche* : diisobutylcétone-acide acétique-eau 80/50/10.

*A droite* : chloroforme-méthanol-eau 65/25/4.

A. Fraction hydro-alcoolique.

B. Fraction alcool-benzénique.

Encadré : lipides neutres.

par les substances non lipidiques de la phase aqueuse est encore attestée par des épuisements successifs opérés sur la phase aqueuse d'extraction par des mélanges alcool-benzéniques neufs. Au troisième épuisement, rien ne passe plus dans la phase benzénique, bien qu'il reste encore une proportion importante de lipides dans la phase aqueuse, comme cela avait déjà été observé par Maryse Arizzi <sup>(1)</sup> pour la levure.

Il résulte de ces observations qu'on trouve dès le premier partage un tableau fidèle de la nature des lipides polaires en étudiant exclusivement



le contenu de la phase benzénique. Nous disposons ainsi d'un procédé d'extraction particulièrement commode et économique permettant d'opérer sur des prises d'essai importantes.

Au contraire, lorsqu'il s'agit d'une étude quantitative et non qualitative, il est indispensable de tenir compte de la quantité importante des lipides qui sont restés en milieu aqueux.

TABLEAU II.

*Analyse des acides gras par chromatographie gaz-liquide.*

Acides gras.	A.	B.	Acides gras.	A.	B.	Acides gras.	A.	B.
C <sub>14</sub> .....	Traces	0,6	C <sub>18</sub> : 2...	18,2	20,1	C <sub>22</sub> .....	1,3	1
C <sub>16</sub> .....	15,4	20	C <sub>20</sub> .....	0,8	0,6	C <sub>20</sub> : 6...	Traces	1,5
C <sub>16</sub> : 1...	0,3	Traces	C <sub>20</sub> : 1...	0,9	0,8	C <sub>24</sub> .....	0,7	1,1
C <sub>18</sub> .....	3,2	3,3	C <sub>20</sub> : 2...	0,7	0,6	P. M....	282	280
C <sub>18</sub> : 1...	58	50	C <sub>20</sub> : 4...	Traces	0,9	I. I.....	88	93

A, Lipides hydrophobes.

B, Lipides hydrophiles.

P. M., Poids moléculaire moyen des acides gras.

I. I., Indice d'iode.

Le partage eau-alcool-benzène ressemble au partage classique de Folch eau-méthanol-chloroforme <sup>(2)</sup>. Ce dernier en diffère par le coefficient de partage beaucoup plus élevé au bénéfice de la phase organique. Il semble cependant que les phénomènes soient qualitativement analogues et que dans la méthode de Folch, comme dans la nôtre, une partie des lipides polaires soit retenue par la phase aqueuse.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(1) M. ARIZZI, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, 1965.

(2) J. FOLCH, M. LEES et G.H. SLOANE-STANLEY, *J. biol. Chem.*, 226, 1957, p. 497.

(3) E. KAHANE et S. ROUS, in *Enzymes of Lipid Metabolism*, Pergamon Press, 1961, p. 82; E. KAHANE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 996.

(4) H. MERCIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, 1963; E. KAHANE et H. MERCIER, *Rev. Corps gras*, 12, 1964, p. 64.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences,  
Rue P. Parquel, Montpellier, Hérault.)



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre infrarouge polarisé de l'iododurène monocristallin.* Note (\*) de MM. MARC SANQUER et JEAN MEINNEL, présentée par M. René Lucas.

L'iododurène cristallise dans le système orthorhombique comme le bromodurène  $\alpha$ . L'examen du spectre d'absorption infrarouge dans la région  $700-1300\text{ cm}^{-1}$  permet le classement des bandes suivant les types de symétrie du groupe  $C_{2v}$ . Les résultats s'interprètent par la théorie du couplage faible. Une attribution des bandes observées est proposée.

Le spectre d'absorption infrarouge polarisé de monocristaux fournit des renseignements sur la symétrie des vibrations et la direction des liaisons dans la maille à condition de suivre les précautions indiquées par J. P. Mathieu <sup>(1)</sup>.

Nous avons ainsi étudié des monocristaux d'iodo-1 tétraméthyl-2.3.5.6 benzène ou iododurène.

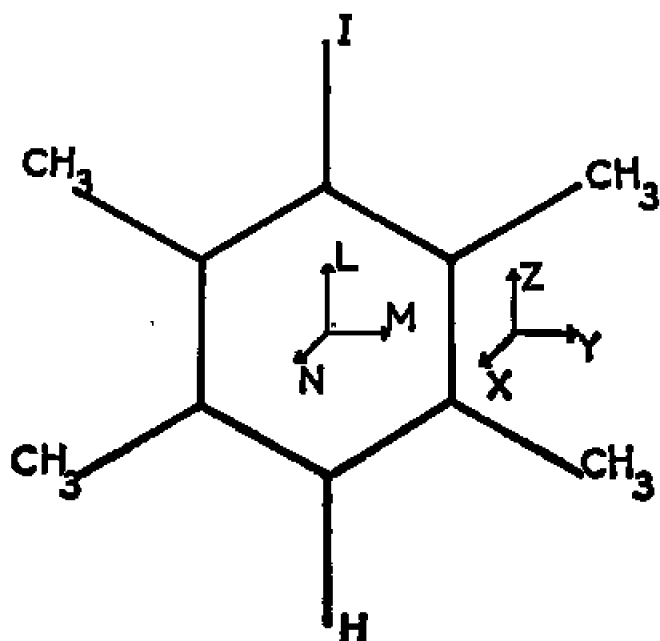


Fig. 1. — Squelette de la molécule d'iododurène.

1. *Préparation des monocristaux.* — Le produit est préparé par halogénéation du durène, il est purifié par recristallisation puis par fusion de zones. Les monocristaux sont obtenus par la méthode de Bridgman dans un four à gradient; ils sont très transparents et se subliment peu à la température ordinaire.

2. *Étude cristallographique.* — Grâce à des clichés de rayons X, suivant les techniques de Bragg, Weissenberg ou de précession, nous avons prouvé que la structure est la même que celle de la phase basse température du bromodurène <sup>(2)</sup>, le groupe spatial est  $P 2_1 2_1 2_1$ , avec  $Z = 4$ .

$$a = 14,62 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad b = 5,43 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 12,05 \pm 0,04 \text{ \AA}.$$

L'axe de croissance est l'axe  $\vec{b}$ , le plan de clivage préférentiel est le plan (101), l'axe de la molécule est dirigé pratiquement dans les direc-



tions  $\vec{a} \pm \vec{c}$ . Le cristal étant orthorhombique, les axes cristallographiques sont des axes de symétrie pour toutes les propriétés physiques.

3. *Étude infrarouge.* — Après orientation aux rayons X, le cristal est coupé en lames suivant l'orientation désirée : plans (101) ou (010). Ces lames, d'environ 1 mm d'épaisseur, sont collées à la paraffine sur une

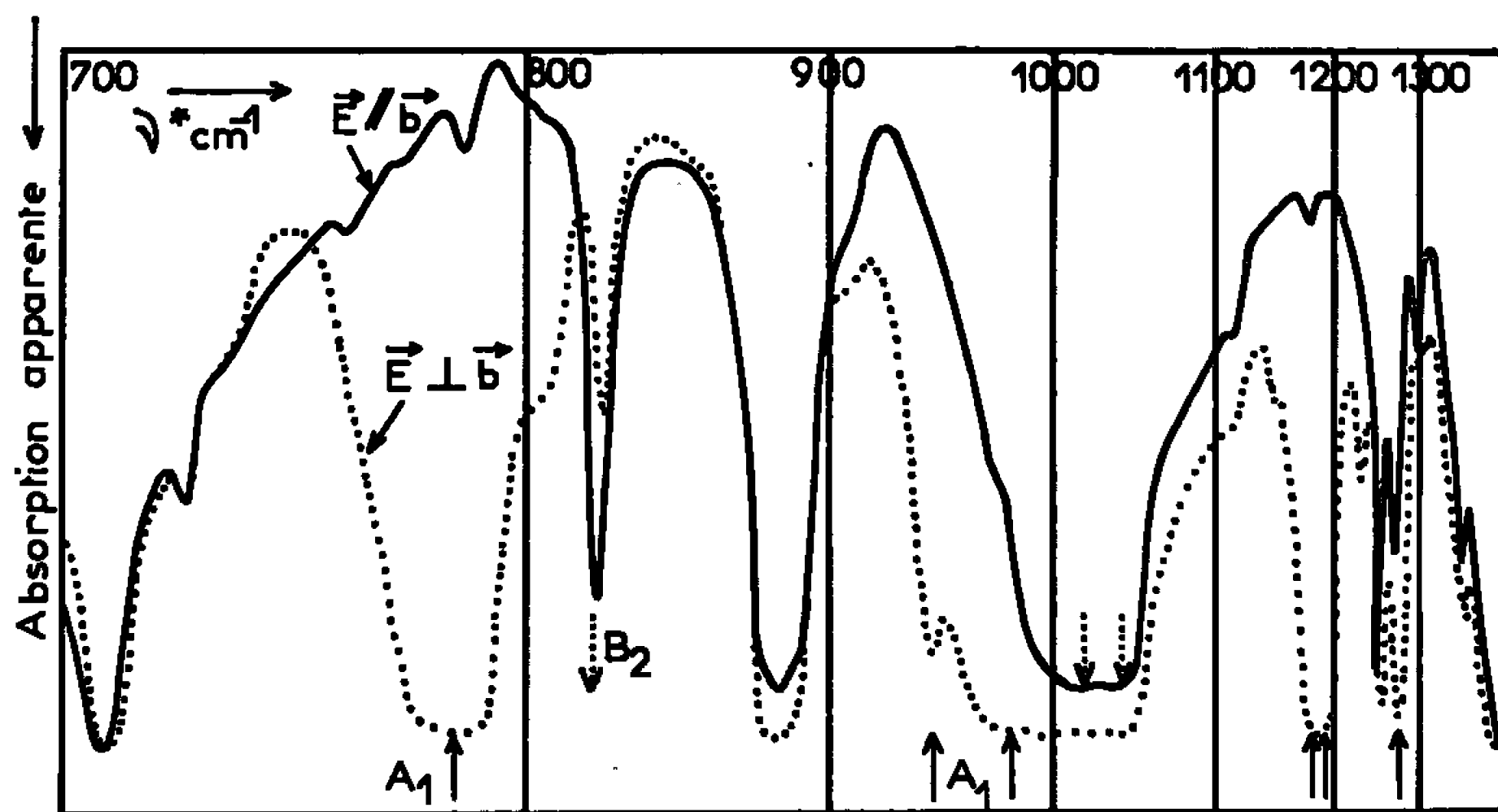


Fig. 2. — Spectre infrarouge polarisé, plaque (101) d'iododurène  $e \simeq 1/10$  mm.

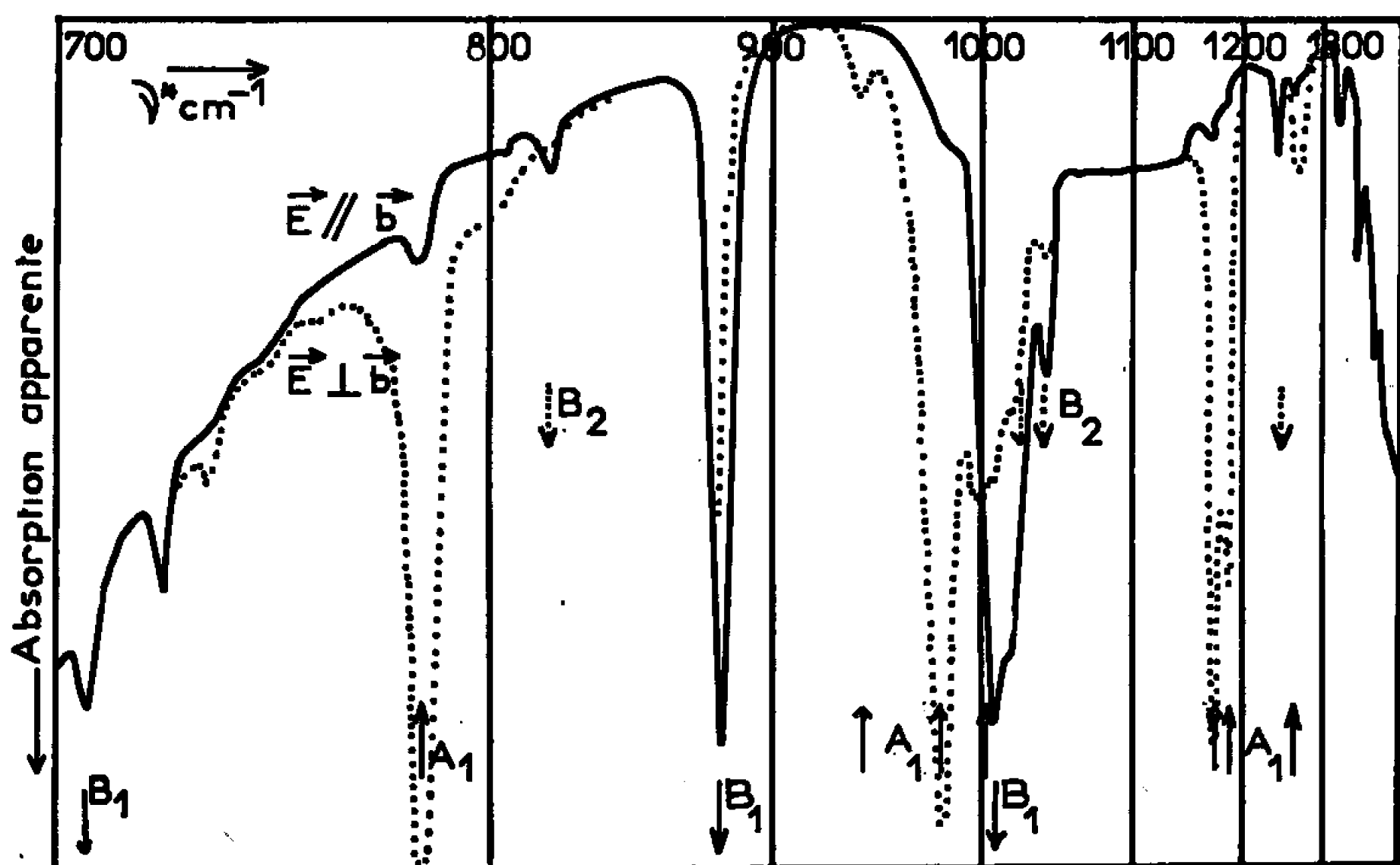


Fig. 3. — Spectre infrarouge polarisé, plaque (101) d'iododurène  $e \simeq 1/100$  mm.

lamme de NaCl, elles sont ensuite utilisées progressivement jusqu'à une épaisseur de 10  $\mu$  environ.

Les spectres infrarouges sont enregistrés grâce à un spectrographe monofaisceau équipé d'un polariseur à lames de chlorure d'argent. Les figures 2 et 3 sont relatives à des plaques (101) d'épaisseurs différentes, on note la disparition totale de certaines bandes pour  $\vec{E} \parallel \vec{b}$ , la figure 4 est relative à une plaque (010).



4. *Interprétation des résultats expérimentaux.* — La molécule a été supposée plane, de groupe de symétrie  $C_{2v}$  (fig. 1). Les vibrations actives sont donc de type  $A_1$ ,  $B_1$  ou  $B_2$  (<sup>3</sup>). Dans la théorie du couplage faible de Davidov (<sup>4</sup>), chaque vibration moléculaire est décomposée suivant les trois axes du cristal orthorhombique. L'intensité de chaque transition est proportionnelle au carré du cosinus directeur de l'axe de transition moléculaire avec l'axe cristallographique étudié. Le calcul de l'intensité suivant l'axe  $[101]$  se fait en calculant successivement les intensités des transitions suivant les axes  $[100]$  et  $[001]$  et en les ajoutant.

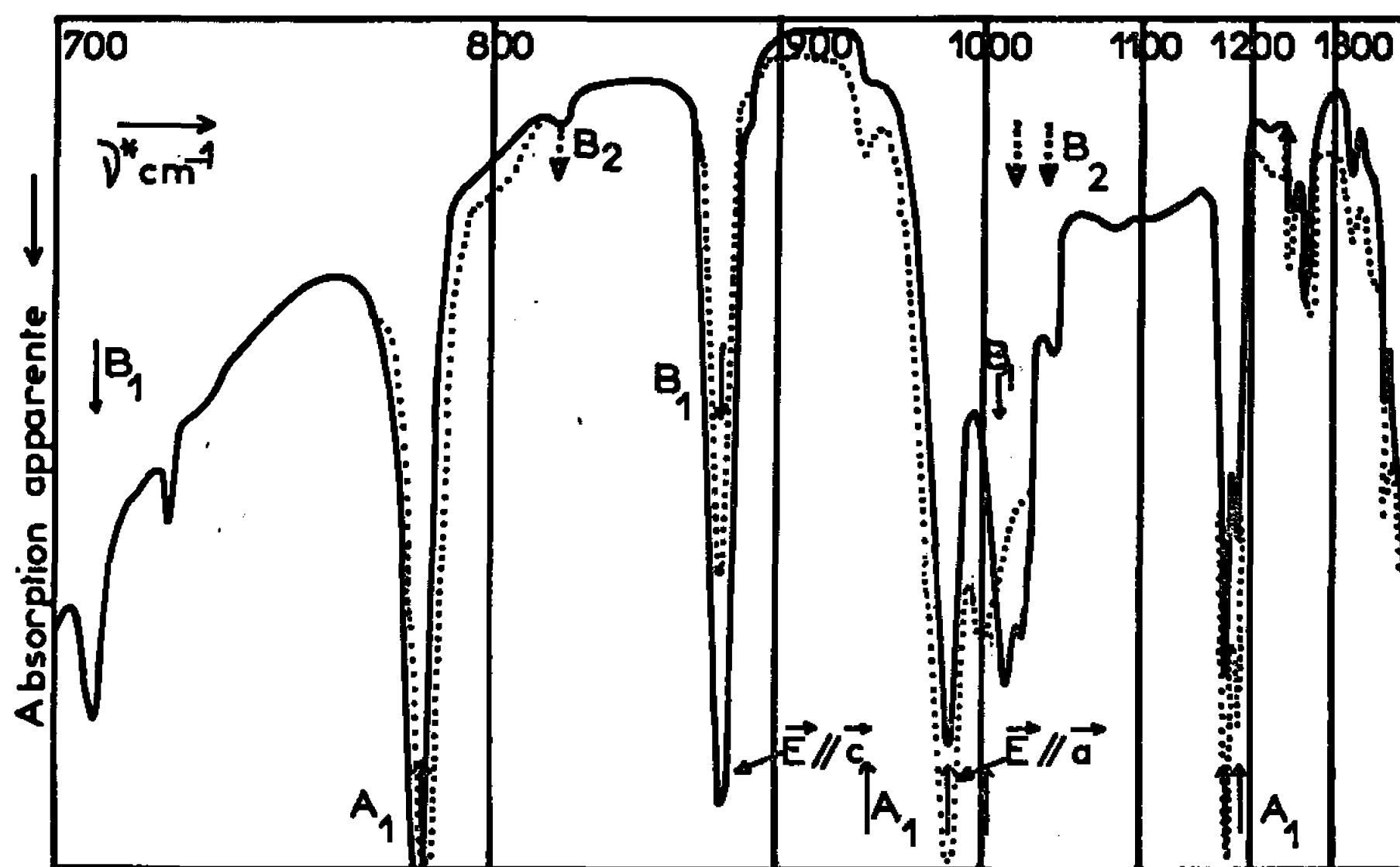


Fig. 4. — Spectre infrarouge polarisé, plaque (010) d'iododurène  $e \simeq 1/100$  mm.

Nous avons supposé que la position de la molécule dans la maille est la même que celle du bromodurène par suite de l'identité des paramètres et du groupe spatial. Pour une même onde incidente plane, parallèle à la lame, polarisée rectilignement, nous avons calculé pour chaque direction L, M, N, du moment de transition, le rapport des intensités transmises lorsque E est dirigé suivant chacune des deux lignes neutres de la lame :

Orientation.	Rapport des intensités.	L.	M.	N.
Plaques (010) . . . . .	$\frac{I(\vec{E} \parallel \vec{a})}{I(\vec{E} \parallel \vec{c})}$	1,80	0,58	0,80
» (101) . . . . .	$\frac{I(\vec{E} \parallel \vec{b})}{I(\vec{E} \perp \vec{b})}$	0,01	2,59	2,20

Les spectres des figures 2 et 3 relatifs à des plaques (101) nous permettent de déterminer les vibrations de type  $A_1$ , les spectres des figures 2, 3 et 4 et ceux obtenus avec des lames d'épaisseurs différentes nous ont permis



de déterminer les vibrations de type  $B_1$  et  $B_2$ . Le tableau ci-dessous donne la position des maximums d'absorption observés suivant les trois axes, avec une incertitude de :  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  dans la région de  $700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1 \text{ cm}^{-1}$  autour de  $900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2 \text{ cm}^{-1}$  autour de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

$E  a.$	$E  b.$	$E  c.$	Symétrie.	Type de vibration.
1268	1265	1260	$A_1$	—
1246	1246	1246	$B_2$	—
1191	—	1191	$A_1$	$\nu$ (CC) du cycle
1180	—	1180	$A_1$	$\nu$ (CC) »
1041	1044	1041	$B_2$	$\delta$ (CC) »
1021	1021	1021	$B_2$	$\delta$ (CH)
1010	1010	1010	$B_1$	$\text{CH}_3$ vibrations internes
1000	—	1000	$A_1$	Balancement $\text{CH}_3$
980	—	980	$A_1$	$\nu$ (CC)
935	—	935	$A_1$	—
875	878	875	$B_1$	$\gamma$ (CH)
818	816	818	$B_2$	$\delta$ (CC) du cycle
781	—	778	$A_1$	$\nu$ (CI)
705	701	705	$B_1$	$\nu$ (CC) du cycle

Les spectres obtenus justifient cette interprétation sauf pour les bandes faibles autour de  $1265$  et  $1246 \text{ cm}^{-1}$  qui présentent un comportement différent dans les plaques (010) et (101); il est possible qu'il s'agisse d'une interaction entre vibrations de symétries différentes. L'emploi de l'infrarouge polarisé est particulièrement utile pour séparer les divers épaulements de la région à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences et les symétries obtenues permettent de proposer l'attribution ci-dessus.

Nous continuons l'étude des autres dérivés halogénés du durène dont certains présentent des phases à réorientation moléculaire [ $(^5)$ ,  $(^6)$ ].

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. P. MATHIEU, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 219.

(<sup>2</sup>) G. CHARBONNEAU, J. BAUDOUR, J. CL. MESSENGER et J. MEINNEL, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 88, 1965, p. 147.

(<sup>3</sup>) E. WILSON, J. DECIUS et P. CROSS, *Molecular vibrations*, Mc Graw-Hill, New York, 1955.

(<sup>4</sup>) A. DAVIDOV, *Theory of Molecular Exilons*, Me Graw-Hill, New York, 1962.

(<sup>5</sup>) Y. BALCOU, P. GREGOIRE et J. MEINNEL, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 536.

(<sup>6</sup>) M. EVENO et J. MEINNEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4697.

(Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,  
Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'autoassociation du cyanoéthyne par spectroscopie infrarouge.* Note (\*) de MM. **BRUNO WOJTKOWIAK** et **GUY CORNU**, transmise par M. Georges Champetier.

La constante d'autoassociation  $K_2$  du  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  est égale à  $1,33 \text{ l.mole}^{-1}$ . Le composé associé se présente uniquement sous la forme de dimères. Ce résultat est confirmé par l'étude de la constante diélectrique à différentes températures. La valeur de la constante est commentée.

En appliquant la méthode générale <sup>(1)</sup> de détermination des constantes d'autoassociation

$$\frac{A_l(\nu_1)}{C_l d} = \varepsilon_l(\nu_1) [1 - K_2 C_l + 2(2K_2^2 - K_3) C_l^2 + \dots]$$

au cyanoéthyne nous avons obtenu les résultats suivants (tableau I) :

TABLEAU I.

Essai n°	$C_l$ (mole.l <sup>-1</sup> ).	$d$ (cm).	$C_l d$ (cm.mole.l <sup>-1</sup> ).	$\frac{A_l(\nu_1)}{C_l d}$ (*).
1.....	$193 \cdot 10^{-4}$	$1023 \cdot 10^{-4}$	$197 \cdot 10^{-5}$	299
2.....	310 »	700 »	217 »	297
3.....	521 »	408 »	212 »	291
4.....	627 »	339 »	212 »	287
5.....	701 »	303 »	212 »	290
6.....	850 »	235 »	200 »	283
7.....	1031 »	206 »	212 »	279
8.....	1066 »	187 »	200 »	266

(\*)  $A_l(\nu_1)$  est l'absorbance au maximum d'absorption du vibreur  $\nu\equiv\text{C}-\text{H}$  soit à  $3\,303 \text{ cm}^{-1}$ . Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone pour spectroscopie, spécialement séché.

De l'allure de la courbe exprimant  $A_l(\nu_1)/C_l d$  en fonction de  $C_l$  il ressort que la valeur de  $K_3$  constante de trimérisation est nulle ou négligeable. L'ordonnée à l'origine donne la valeur de

$$\varepsilon_l(\nu_1) = 315 \pm 10.$$

La tangente à l'origine permet de calculer  $K_2$  soit  $1,33 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1}$ . Nous en concluons qu'à l'état liquide, le cyanoéthyne est un mélange de monomères et de dimères, ces derniers résultant d'une association moléculaire par liaison pont-hydrogène.

Ce résultat est confirmé par la détermination de la constante diélectrique à différentes températures. L'application de la formule de Kirkwood <sup>(2)</sup> relative aux liquides polaires permet de calculer le facteur  $g$  définissant le degré de polymérisation dans les associations intermoléculaires linéaires :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \left( \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right) \frac{4N_0\mu_0^2}{3kT} g \quad (3).$$



Pour des températures comprises entre 10 et 35°C la valeur de  $g$  varie entre 1,8 et 2,02 (elle est de 1,87 à 20°C). Donc, le cyanoéthyne liquide ne s'autoassocie qu'en dimères, vraisemblablement à structure linéaire.

La valeur  $K_2$  du cyanoéthyne est particulièrement élevée lorsqu'on la compare à celles obtenues pour d'autres alcynes-1<sup>(1)</sup>. Ce résultat s'explique par le caractère donneur de proton très élevé du vibreur  $\nu \equiv \text{C}-\text{H}$  du cyanoéthyne. Le coefficient d'acidité relative de ce vibreur, défini par l'inverse de la pente du « diagramme B. H. W »<sup>(2)</sup> ( $\Sigma = 1/\text{tg} \alpha$ ), est égal à 2,15. Cette valeur est obtenue à partir des données spectroscopiques rassemblées dans le tableau II qui a permis de tracer le « diagramme B. H. W » avec l'heptyne-1 pris comme alcyne de référence.

TABLEAU II.

Solvants.	$\nu \equiv \text{CH}$ de l'heptyne-1 ( $\text{cm}^{-1}$ ).	$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} \cdot 10^3$ .	$\nu \equiv \text{CH}$ cyanoéthyne ( $\text{cm}^{-1}$ ).	$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} \cdot 10^3$ .
Heptane.....	3 320	3,9	3 307	6,6
$\text{CCl}_4$ .....	3 317,5	4,65	3 303	7,8
$\text{CS}_2$ .....	3 312	6,30	3 294	10,5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .....	3 272	18,3	3 184	43,5
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ .....	3 275	17,4	3 174	46,6
Dioxanne.....	3 271	18,6	3 190	43,6
$\text{CH}_3\text{CN}$ .....	3 293	12	3 238	27,3
Acétone.....	3 276	17,1	3 210	35,8
Cyclohexanone.....	3 273	18	3 197	39,6

La faible « basicité » du groupement ( $-\text{C} \equiv \text{N}$ ) du cyanoéthyne, déterminée par le glissement de fréquence du vibreur  $\nu \text{OH}$  du phénol ( $\nu_t - \nu_a = 101 \text{ cm}^{-1}$ ), confirme les résultats précédents<sup>(4)</sup> :

— la constante de dimérisation des alcynes-1 dépend directement de l'exaltation du caractère donneur de protons des vibreurs  $\nu \equiv \text{C}-\text{H}$ ;

— les alcynes-1 s'associant en dimères présentent une proportionnalité entre les constantes d'équilibre  $K_2$  et leur coefficient d'acidité relative  $\Sigma$ .

L'ensemble de nos observations milite en faveur d'une contribution de la formule de résonance  $^{\oplus}\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{N}^{\ominus}$  dans la structure du cyanoéthyne ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Shallcross et Carpenter<sup>(6)</sup> dans une étude par rayons X.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(1) B. WOJTKOWIAK, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5383.

(2) J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 911.

(3) Pour la signification des symboles voir la référence (2).

(4) B. WOJTKOWIAK et C. LAURGEAU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 59.

(5) L. J. BELLAMY, H. E. HALLAM et R. L. WILLIAMS, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1120.

(6) F. V. SHALLCROSS et G. B. CARPENTER, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 490.

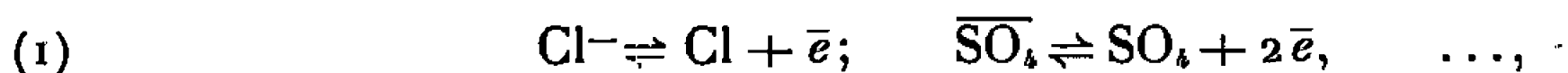


CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la présence des électrons libres en solution. Vérification expérimentale de la dissociation de l'hydrogène dissous en protons et électrons.* Note (\*) de M. MATHIEU MARINESCO, transmise par M. Louis Néel.

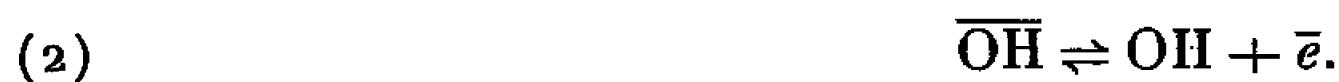
Dans une série de Notes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] N. V. Karpen a émis l'hypothèse de l'existence d'électrons libres en solution, hypothèse sur laquelle il a bâti une théorie des phénomènes électrochimiques (<sup>4</sup>) qui corrige et complète la théorie de Nernst et qui a été vérifiée depuis par de nombreux faits d'expérience, voire aussi par les phénomènes de polarisation (<sup>5</sup>).

Récemment, l'idée de l'existence d'électrons libres en solution vient d'être soulevée et mise en discussion par MM. R. Buvet et J. Périchon (<sup>6</sup>).

D'après N. V. Karpen, les électrons libres dans les électrolytes proviennent de la dissociation des anions suivant les relations d'équilibre :



mais surtout de la dissociation de l'ion  $\overline{\text{OH}}$ ,



Les électrons libres, dans l'eau ou dans les solutions aqueuses quand ces milieux contiennent de l'hydrogène dissous, proviennent aussi de la dissociation de ce gaz, en solution, suivant l'équilibre



ou



Dans ce qui suit nous apportons une preuve expérimentale de la dissociation de l'hydrogène dissous suivant (3), en mesurant la concentration en ions  $\text{H}^+$ , des solutions alcalines concentrées.

Cette mesure, qui permettra aussi bien une évaluation du degré de dissociation de l'hydrogène en solution, se fait ainsi qu'on le sait en employant la notion de l'électrode à hydrogène (Nernst).

On introduit une électrode à hydrogène dans la solution alcaline à étudier, dont on veut mesurer la concentration en ions  $\text{H}^+$  et l'autre dans une solution étalon (acide) dont la concentration en ions  $\text{H}^+$  est connue. En mesurant la f. é. m. entre ces deux électrodes saturées d'hydrogène on déduit la concentration (l'activité) des ions  $\text{H}^+$  dans la solution à étudier.

En procédant de la sorte, on suppose que la présence de l'hydrogène dissous n'altère pas les concentrations en ions  $\text{H}^+$  des deux solutions. Mais, suivant N. V. Karpen, la dissociation de l'hydrogène suivant (3) entraîne



une augmentation du nombre des ions  $H^+$  dans les deux solutions, mais d'une manière inégale : dans les solutions alcalines avec un petit nombre d'ions  $H^+$ , la concentration de ces ions augmente beaucoup plus que dans les solutions acides (étalon) contenant un grand nombre d'ions  $H^+$ .

Dans ces conditions, la f. é. m.  $E$  mesurée, ainsi que la valeur correspondante de la concentration  $[H^+]_m$  croît au-delà des valeurs obtenues en l'absence de la dissociation de l'hydrogène, c'est-à-dire au-delà des valeurs réelles de cette concentration  $[H^+]_r$ .

Nos calculs et mesures ont été effectués sur des solutions de KOH, de concentration ou molarité égales à 0,01 n; 0,1 n, 0,5 n et 1 n.

*Calcul des concentrations réelles, théoriques (en l'absence de l'hydrogène).* — Admettant une dissociation totale de la solution KOH,  $[KOH] = [\overline{OH}]$  et admettant aussi que la constante de dissociation de l'eau  $C$  dépend uniquement de la température, on obtient pour les concentrations réelles, théoriques  $[H^+]_r$ , en l'absence de l'hydrogène dissous, aux températures et concentrations considérées :

$$\begin{aligned} [H^+]_{0,01}^{20} r &= \frac{C \text{ à } 20^\circ}{0,01} = \frac{10^{-14,167}}{0,01} = 10^{-12,167}; \\ [H^+]_{0,1}^{19} r &= \frac{C \text{ à } 19^\circ}{0,1} = \frac{10^{-14,204}}{0,1} = 10^{-13,204}; \\ [H^+]_{0,5}^{21} r &= \frac{C \text{ à } 21^\circ}{0,5} = \frac{10^{-14,133}}{0,5} = 10^{-13,832}; \\ [H^+]_1^{20} r &= \frac{C \text{ à } 20^\circ}{1} = 10^{-14,167}. \end{aligned}$$

*La mesure des concentrations  $[H^+]$  a été faite à l'aide du dispositif connu.* On mesure la f. é. m. à 21°C, entre l'électrode de calomel et une électrode d'hydrogène de la solution étalon Veibel

$$E_1^{21} = \frac{R \cdot 2,303}{F} T_{21} \log \frac{[H^+]_{cal} \alpha_{cal}}{[H^+]_e \alpha_e} = 0,365 \text{ V},$$

avec  $R = 8,31$ ;  $F = 96490$ ; et pour la température  $T$ ,  $\alpha$  étant les coefficients d'activité, on a

$$E_1^T = \frac{T}{5042} \log \frac{[H^+]_{cal} \alpha_{cal}}{[H^+]_e \alpha_e} = \frac{0,365}{T_{21}} T.$$

On mesure la f. é. m. entre l'électrode de calomel et la solution de molarité  $n$ , à la température  $T$ ,

$$E_n^T = \frac{T}{5042} \log \frac{[H^+]_{cal} \alpha_{cal}}{[H^+]_n^T m \alpha_n}.$$

D'où

$$E_n^T - E_1^T = \frac{T}{5042} [\log [H^+]_e \alpha_e - \log [H^+]_n^T m \alpha_n].$$

On vient de négliger la variation de la f. é. m. de l'électrode de calomel entre 19 et 21°C, qui est d'environ 0,0015 V.



Mais on a

$$\log [H^+]_e \alpha_e = - \text{pH sol. Veibel} = - 2,04.$$

Des relations précédentes on obtient

$$- \log [H^+]_n^T m = \frac{5,042}{T} E_n^T - 4,22 + \log x_n.$$

En remplaçant  $E_n^T$  avec les différentes valeurs mesurées, on a dressé le tableau I.

TABLEAU I.

N.	T.	$E_n^T$	$-\log [H^+]_n^T m$	$-\log [H^+]_n^T r$
0,01	293	0,945	12,04	12,17
0,10	292	0,997	12,99	13,20
0,50	294	1,022	13,30	13,83
1,00	293	1,032	13,54	14,17

Les valeurs des coefficients d'activité  $\alpha_n$  de l'ion  $H^+$  pour différentes molarités des solutions KOH, n'étant pas connues avec précision, nous avons supposé  $\alpha_n = 1$ , ce qui donne pour les valeurs de  $[H^+]_n^T m$  des valeurs plus petites que les valeurs vraies, entraînant pour les rapports  $[H^+]_n^T m / [H^+]_n^T r$ , et les différences  $[H^+]_n^T m - [H^+]_n^T r$ , figurant dans le tableau II, des valeurs plus petites que les valeurs vraies.

Pour la commodité de l'interprétation des résultats, on a dressé le tableau II, où l'on a multiplié par  $n = 6 \cdot 10^{23}$  les concentrations en équivalent  $[H^+]_n^T r$  et  $[H^+]_n^T m$ , pour obtenir les concentrations en nombre d'ions ( $H^+$ ).

TABLEAU II.

N.	T.	$(H^+)r$ $a$	$(H^+)m$ $b$	$\frac{b}{a}$	$b - a$	$C = \frac{b - a}{12 \cdot 10^{20}}$
0,01	293	$41 \cdot 10^{10}$	$55 \cdot 10^{10}$	1,34	$14 \cdot 10^{10}$	$14/12 \cdot 10^{10}$
0,10	292	3,8 »	6 »	1,58	2,2 »	2,2/12 »
0,50	294	0,9 »	3 »	3,33	2,1 »	2,1/12 »
1,00	293	0,4 »	1,7 »	4,25	1,3 »	1,3/12 »

*Conclusions.* — En examinant les données du tableau II, il résulte :

1° Suivant la théorie existante, les concentrations  $(H^+)r$  et  $(H^+)m$  figurant dans les colonnes  $a$  et  $b$  respectivement, devraient être égales. Mais on voit que les concentrations  $(H^+)m$  sont de 1,34, 1,58, 3,33, 4,25 fois plus grandes que les concentrations  $(H^+)r$ .

2° L'accroissement avec la molarité de la solution, des rapports entre les concentrations mesurées et réelles ne peut être dû qu'à la dissociation de l'hydrogène dissous en protons  $H^+$  et électrons  $\bar{e}$  ainsi que le prévoit la théorie électronique de N. V. Karpen.

3° La colonne  $b - a$ , où figurent les différences  $(H^+)m - (H^+)r$ , contient le nombre de protons provenant de la dissociation de l'hydrogène



— ce nombre décroît quand la molarité croît — ce qui est dû, soit à la réduction de la dissociation, soit à la réduction, avec la molarité, de la solubilité de l'hydrogène.

4° Dans la colonne *c* figure le degré de dissociation, c'est-à-dire le rapport entre le nombre des molécules dissociées et le nombre de molécules dissoutes. C'est ainsi qu'à la molarité 0,01 n, pour  $12 \cdot 10^{20}$  molécules d'hydrogène,  $14 \cdot 10^{10}$  sont dissociées, tandis qu'à la molarité 1 n, seulement  $1,3 \cdot 10^{10}$  le sont. L'explication vient d'être donnée plus haut.

5° Comme on le voit, le nombre de molécules dissociées est, dans tous les cas très petit, mais suffisant pour quadrupler le nombre de protons existant dans les solutions alcalines concentrées.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(1) N. V. KARPEN, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 484.

(2) N. V. KARPEN, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 790.

(3) N. V. KARPEN, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 988.

(4) N. V. KARPEN, *Fenomene si Teorii noi în Electrochimie și Chimie Fizică*, Edit. Acad. R. P. R., 1957.

(5) M. MARINESCO et C. GEORGESCO, *Rev. Gén. Electr.*, juin 1965, p. 477.

(6) R. BUVET et J. PÉRICHON, *Bull. Soc. Fr. Électr.*, 4, n° 40, 1963, p. 199-210.

(Rue Julius-Fucic 27, Raion 1 mai, Bucarest, Roumanie.)



CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge des polymères des molécules d'hydracides HCl et HBr.* Note (\*) de MM. HAI VU, MERLE-ROBERT ATWOOD et MICHEL JEAN-LOUIS, présentée par M. Jean Lecomte.

En refroidissant une solution solide très diluée de molécules d'hydracides dans l'argon de  $-170$  à  $-196^{\circ}\text{C}$ , on obtient l'apparition de nouvelles raies, dont on attribue l'origine à l'association de molécules solutées initialement dispersées, c'est-à-dire à la formation de dimères, de trimères et de polymères d'ordre supérieur.

Nous décrivons ici une étude expérimentale qui pourrait constituer une nouvelle approche de l'étude spectroscopique du phénomène d'association moléculaire. Comme nous l'avons déjà signalé [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], si l'on refroidit une solution diluée de molécules d'hydracides dans l'argon liquide ( $C \sim 1/2\,000$ ) de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $-185^{\circ}\text{C}$ , on observe une précipitation quasi totale des solutés sous forme de flocons blancs en suspension dans l'argon liquide. Le spectre de ces flocons présente un profil identique à celui bien connu des hydracides purs dans la phase orthorhombique [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)]. Il y a donc une forte discontinuité dans la solubilité de ces hydracides dans l'argon liquide aux environs de  $-175^{\circ}\text{C}$ . L'idée de base de cette étude expérimentale a été de solidifier par compression l'argon au-dessus de cette température de discontinuité, à  $-170^{\circ}\text{C}$  par exemple, et d'observer ensuite les effets sur le spectre d'un abaissement de la température jusqu'à  $-196^{\circ}\text{C}$ . Nous allons voir que, dans ces conditions, on observe une évolution spectrale en fonction du temps et de la concentration et que, pour une concentration suffisamment élevée, on retrouve finalement, au bout de quelques heures, le spectre du corps pur à l'état solide.

Sur la figure 1 est reportée l'évolution en fonction du temps du spectre de HBr dans l'argon pour une concentration de l'ordre de  $1/30\,000$ . Les raies de rotation de la molécule à l'état gazeux non perturbé sont schématisées en *a*. Le spectre du mélange à l'état liquide à  $-135^{\circ}\text{C}$  (spectre *a*) présente une forte branche Q induite et des enveloppes des branches P et R fortement perturbées, spectre typique d'une molécule d'hydracide entourée d'atomes d'argon. Sur le spectre de la phase solide (*b*), à  $-165^{\circ}\text{C}$  et sous une pression de 1600 bars, on voit que le passage liquide-solide de l'argon est marqué simplement par une tendance de la branche Q induite à se structurer, probablement à cause de la symétrie de l'environnement; mais le spectre reste encore caractéristique des molécules d'hydracides isolées dans l'argon. Aussitôt après refroidissement du solide à  $-196^{\circ}\text{C}$  (spectre *c*), il y a apparition très rapide de deux raies à  $2\,500$  et  $2\,469\text{ cm}^{-1}$  (demi-largeur apparente :  $3\text{ cm}^{-1}$  environ).

La troisième raie à  $2\,433\text{ cm}^{-1}$  apparaît très peu de temps après les deux premières, mais croît très vite en intensité. Environ 1 h après la



mise en température (spectre *d*), apparaissent deux nouvelles structures larges vers  $2\,392$  et  $2\,435\text{ cm}^{-1}$ , tandis que les trois premières raies commencent à décroître en intensité. Au bout de 6 h (spectre *f*), le spectre n'évolue plus : les trois premières raies ont complètement disparu et l'on observe une bande large à deux maximums vers  $2\,390$  et  $2\,430\text{ cm}^{-1}$ , tandis que l'intensité de la branche Q induite a diminué d'environ 40 % par rapport à celle du spectre *b*. Pour une concentration 10 fois plus élevée,

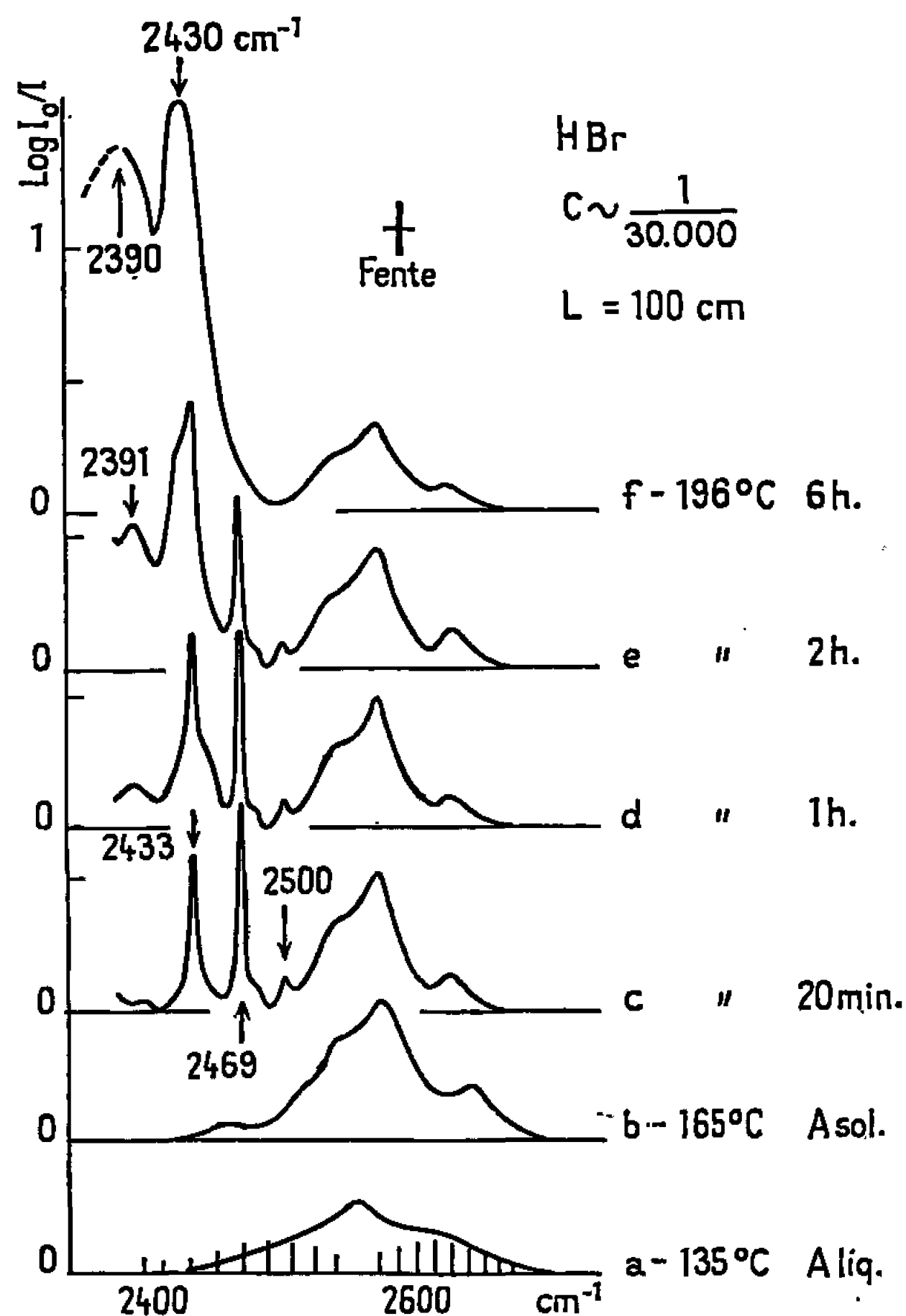


Fig. 1.

la branche Q induite disparaîtra totalement. On reconnaît sur le spectre final le spectre de HBr pur orthorhombique (<sup>3</sup>), avec néanmoins une légère différence de fréquence. La figure 2 montre que, si l'on diminue la concentration, on peut stopper cette évolution spectrale aux tout premiers stades. Ainsi si la concentration est inférieure à  $1/300\,000$  (spectre *a*), il n'y a apparition d'aucune raie. Pour une concentration de  $1/70\,000$  (spectre *b*), seules les deux premières raies apparaissent et le spectre ne change plus, même après 6 h d'attente. Pour une concentration de  $1/55\,000$ , l'évolution spectrale s'arrête à l'apparition de la troisième raie à  $2\,433\text{ cm}^{-1}$ , mais la hauteur maximale apparente de celle-ci reste inférieure à celle de la deuxième raie. Pour une concentration de  $1/30\,000$ , la troisième



raie devient intense et le spectre continue d'évoluer jusqu'à l'apparition des deux bandes larges finales comme le montre la figure 1.

Les résultats relatifs à la molécule HCl sont à peu près analogues à ceux obtenus avec HBr [voir <sup>(1)</sup> et <sup>(2)</sup>]. Pour une concentration de 1/3 000, le spectre évolue à partir d'un profil typique des molécules HCl, isolées dans l'argon, vers un spectre final identique à celui de HCl pur solide, tel

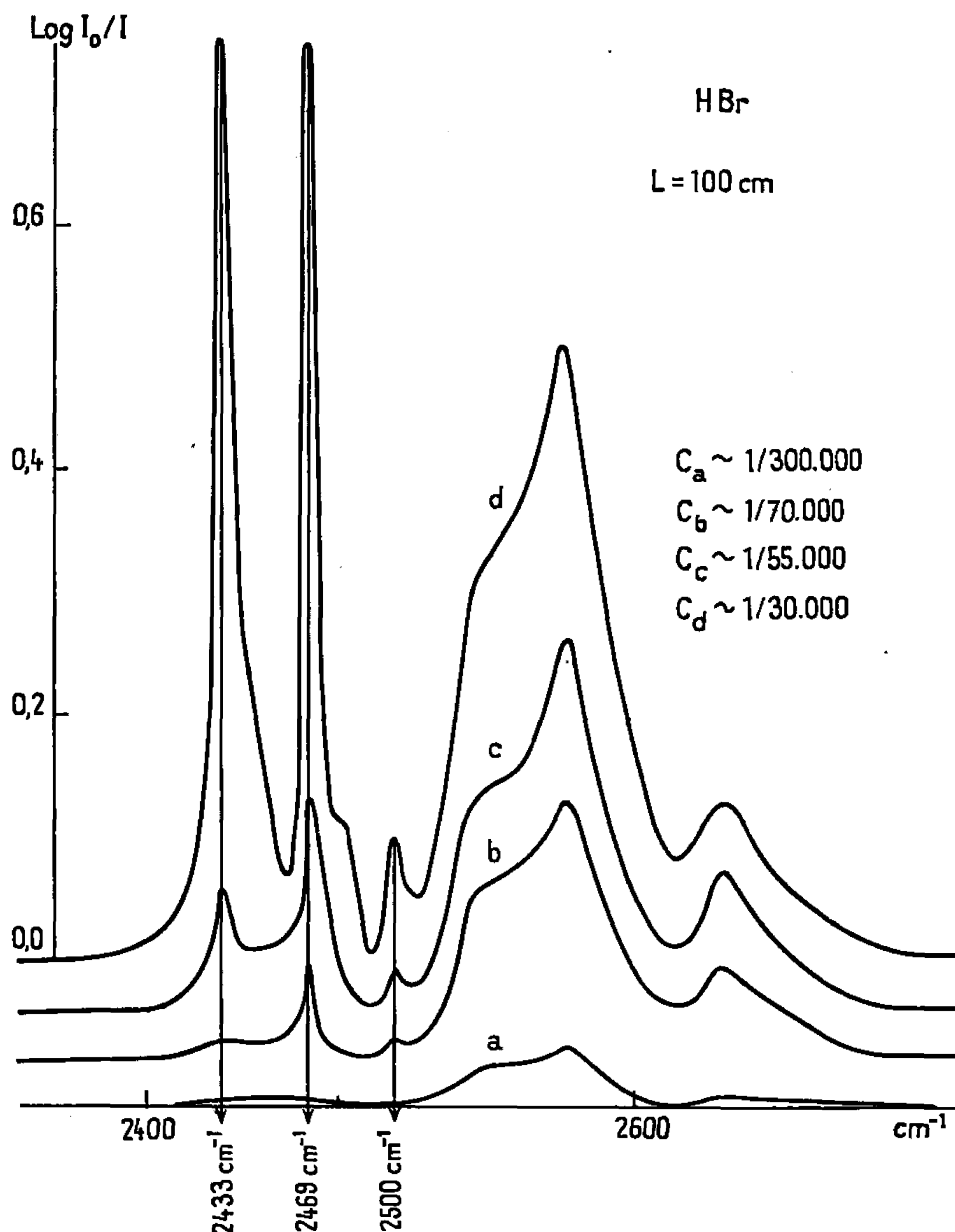


Fig. 2.

qu'il a été observé par Hettner <sup>(4)</sup> et par Brunel et Peyron <sup>(5)</sup>. Entre temps, il y a apparition et disparition de deux raies fines à 2 821 et 2 789  $\text{cm}^{-1}$  suivies rapidement d'une troisième à 2 751,5  $\text{cm}^{-1}$ .

D'après ces résultats, il nous semble que l'évolution spectrale observée est due à une agrégation des solutés dans le solide d'argon. Cette association qui se fait librement dans l'argon liquide et à une vitesse très rapide serait fortement gênée dans l'argon solide. Avec une concentration très faible ( $C < 1/300\,000$ ), cette association ne pourrait même pas se produire du tout. Pour des concentrations de plus en plus grandes, l'asso-



ciation se produirait à des degrés de plus en plus élevés. Les structures spectrales intermédiaires, observées au début de l'évolution (les trois premières raies fines), correspondraient aux premiers degrés d'association : dimères, trimères, etc. Dans le cadre de cette Note, il ne nous est pas possible de donner une analyse ni une discussion complètes sur toutes les raies observées, dont l'étude détaillée est assez avancée, et à la lumière de laquelle leur interprétation la plus probable paraît être la suivante :

a. les deux premières raies ( $2\,500$  et  $2\,469\text{ cm}^{-1}$  pour HBr et  $2\,821$  et  $2\,789\text{ cm}^{-1}$  pour HCl) dont le rapport des hauteurs maximales apparentes est pratiquement indépendant de la concentration, constitueraient le spectre des dimères. Ce spectre serait donc très différent du spectre composé de nombreuses raies fines observé par Rank et coll. <sup>(4)</sup> dans HCl pur gazeux à  $-78^{\circ}\text{C}$  et attribué aussi aux dimères HCl par ces auteurs;

b. la troisième raie ( $2\,433\text{ cm}^{-1}$  pour HBr et  $2\,751,5\text{ cm}^{-1}$  pour HCl), dont l'intensité, par rapport aux deux premières raies, varie fortement en fonction de la concentration et qui, pour HBr n'apparaît que pour des concentrations supérieures à  $1/80\,000$ , c'est-à-dire après les deux premières raies, serait dû à la formation des trimères;

c. les polymères d'ordre supérieur auraient un profil spectral semblable à celui des hydracides solides purs, mais avec un décalage en fréquence qui dépend de l'ordre du polymère. Ceci expliquerait la largeur des structures des bandes finales.

Il est intéressant de remarquer, sur la figure 1, d'après le spectre final, qu'on a dans le solide d'argon des monomères d'hydracides, d'une part, et des agrégats de ces molécules, d'autre part, ce qui semble prouver qu'il existerait deux sortes de sites dans lesquels sont localisées les molécules d'hydracide : les uns dont elles s'évadent difficilement, les autres où, par contre, elles semblent avoir une certaine facilité de mouvement, et où le degré d'association pourrait être assez élevé.

La technique, que nous utilisons ici, semble donc pouvoir permettre d'obtenir certains renseignements non seulement sur les spectres de molécules associées, mais aussi sur les défauts du réseau et sur ses déformations dues à la présence de molécules étrangères.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(1) H. VU et B. VODAR, *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, 1962, p. 1058.

(2) H. VU, *J. Rech. C. N. R. S.*, 11, n° 53, 1960, p. 313.

(3) D. F. HORNIG et W. E. ORBERG, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 662.

(4) HETTNER, *Z. Phys.*, 89, 1934, p. 234.

(5) L. CL. BRUNEL et M. PEYRON, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(6) D. H. RANK, W. A. GLICKMAN et T. A. WIGGINS, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1304.



MÉTALLOGRAPHIE. — *Déformation plastique de l'uranium polycristallin par traction à diverses vitesses, entre 20 et 850°C.* Note (\*) de MM. **FRANÇOIS JEAN-LOUIS** et **PAUL LACOMBE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié l'influence des paramètres température, vitesse de traction et grosseur de grain sur la déformation plastique de l'uranium polycristallin entre 20 et 850°C. Nous constatons qu'en phase  $\alpha$ , au-dessus de 20°C, l'uranium possède une assez bonne ductilité; en phase  $\beta$ , il est beaucoup moins ductile et, en phase  $\gamma$ , il retrouve une très grande ductilité.

Il existe de nombreuses études de la plasticité de l'uranium à la température ambiante et à basse température [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]; toutes ont montré l'existence d'une transition ductile-fragile vers 20°C, température au-dessous de laquelle le maclage prédomine de plus en plus et la fracture intercrystalline devient transcristalline. Par contre, peu d'études ont été menées à haute température et elles fournissent des résultats moins concordants [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)]. De plus, l'influence de la vitesse de déformation est mal connue (<sup>7</sup>). Le but de cette Note est de montrer les effets de la température, de la vitesse de traction et de la grosseur de grain sur le comportement plastique de l'uranium.

Nous utilisons de l'uranium de pureté nucléaire courante (<sup>8</sup>), de grosseur de grain 20 et 130  $\mu$ ; les essais sont réalisés avec des éprouvettes plates, de longueur utile 15 mm, sur une machine « Instron », adaptée pour la traction sous vide secondaire (<sup>9</sup>) entre 20 et 850°C,

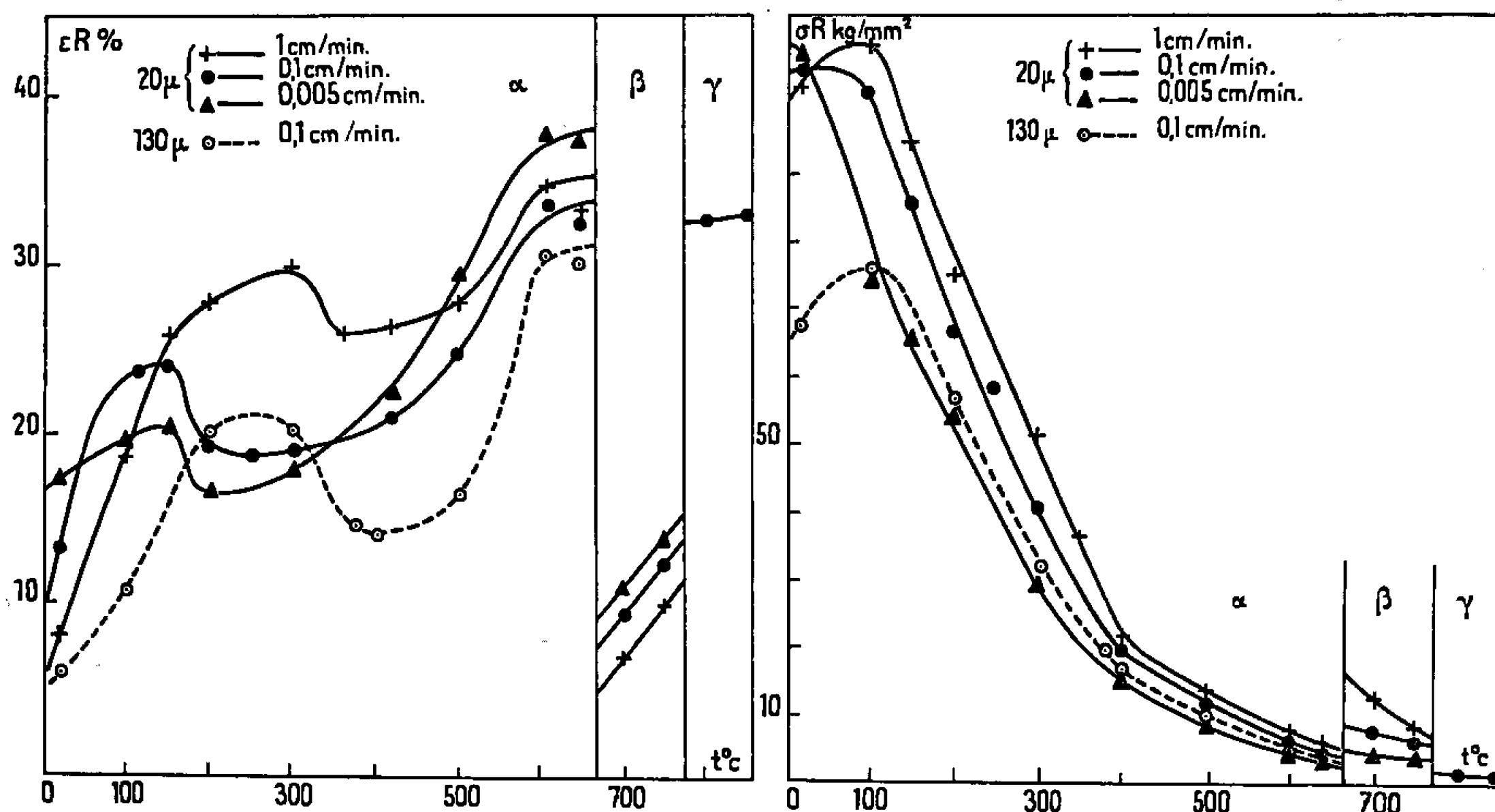


Fig. 1. — Allongements à la rupture en fonction de la température pour les deux grosseurs de grain et les trois vitesses de traction.

Fig. 2. — Charges de rupture en fonction de la température pour les deux grosseurs de grain et les trois vitesses de traction.



avec trois vitesses, 0,005, 0,1 et 1 cm/mn, pour le grain de 20  $\mu$ , et une seule vitesse, 0,1 cm/mn, pour le grain de 130  $\mu$ . Les observations micrographiques sont faites, soit directement après traction, soit après polissage et gravage.

Les résultats relatifs à la ductilité, exprimée par la variation de l'allongement vrai à la rupture  $\varepsilon_R$ , sont rassemblés dans la figure 1. En phase  $\alpha$ , on distingue quatre zones : la transition ductile-fragile caractérisée par la croissance de  $\varepsilon_R$ , entre 20 et 150°C suivant la vitesse et la grosseur de grain, un minimum de ductilité, une croissance de  $\varepsilon_R$  et enfin une

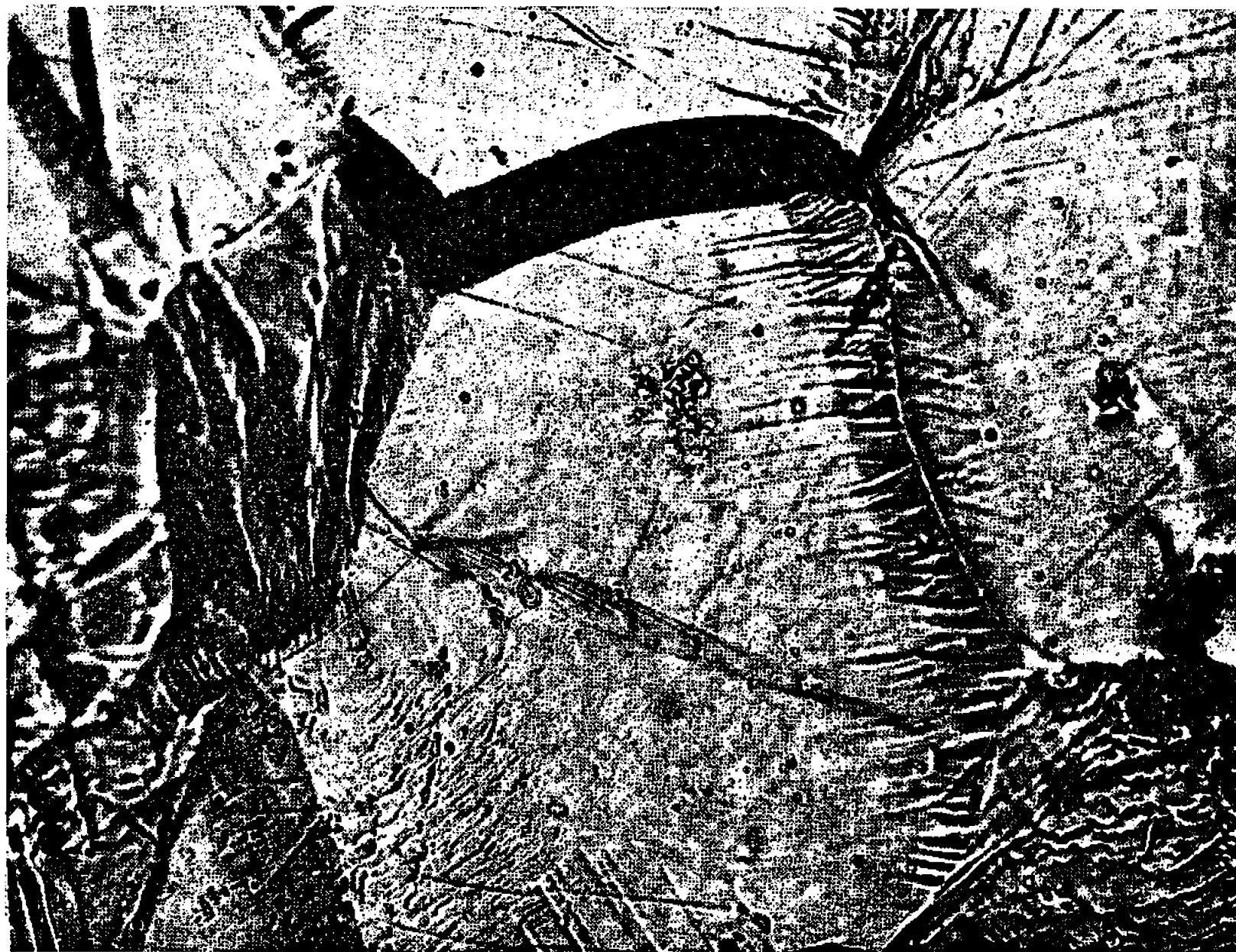


Fig. 3. — Crique intercrystalline, perturbation au voisinage d'un joint et glissements déviés, dans le grain de 130  $\mu$ , à 100°C. (G  $\times$  400.)

perturbation au voisinage du passage  $\alpha$ ,  $\beta$ . Les courbes de l'allongement vrai avant striction présentent les mêmes caractéristiques et indiquent que la striction croît beaucoup avec la température. Une augmentation de la vitesse de traction a pour effet d'élever la température de transition et celle du minimum de ductilité. Dans la zone de croissance monotone de  $\varepsilon_R$ , nous constatons les effets inverses de la température et de la vitesse. De même, l'augmentation de la grosseur de grain élève la température de transition et celle du minimum de ductilité; le métal à gros grain est toujours moins ductile.

En phase  $\beta$ , la ductilité croît lorsque la température croît et la vitesse décroît. Enfin l'uranium  $\gamma$  présente une très grande ductilité.

La figure 2 représente les variations de la contrainte de rupture  $\sigma_R$ ; en phase  $\alpha$ , on distingue deux parties : la transition ductile-fragile, correspondant à une croissance et à un maximum de  $\sigma_R$ , puis une décroissance presque linéaire avec une cassure vers 350°C, correspondant environ au minimum de ductilité. Lorsque la vitesse augmente, la résistance est plus grande et la température de transition s'élève. Nous retrouvons les effets



inverses de la température et de la vitesse. Enfin, augmenter la taille du grain rend le métal moins résistant.

En phase  $\beta$ , la charge de rupture décroît avec la température croissante et la vitesse décroissante. En phase  $\gamma$ , la charge de rupture est très faible.

L'étude micrographique a montré qu'en phase  $\alpha$ , la fracture est trans-cristalline au-dessous de la température de transition ductile-fragile et intercristalline au-dessus de celle-ci. On observe : une grande hétérogénéité de déformation d'un grain à l'autre, aucun changement apparent de la



Fig. 4. — Glissements déviés, dans le grain de 130  $\mu$ , à 400°C. (G  $\times$  600.)

taille des grains, un déchaussement important entre grains voisins, augmentant avec la température et des criques intercristallines sur les échantillons à gros grain jusqu'à 200°C (*fig. 3*). Le tableau suivant montre l'évolution observée en fonction de la température des mécanismes de déformation, identiques à ceux trouvés par Cahn (<sup>1</sup>), dans l'uranium de grosseur de grain 130  $\mu$  en phase  $\alpha$  :

20°C.	300°C.	400°C.	550°C.
— Glissement (010) [100]	— Glissement dévié (001) [100]	— Glissement dévié	— Glissements (001) [100]
— Macles (130), (172)	(010) [100]	— Glissements	(110) [001]
— Pliage	— Glissements		(010) [100]
— Glissements (011) [100]	— Macles		(011) [100]
(110) [001]			— Glissement dévié
— Glissement dévié			

Dans le métal à gros grain, les glissements déviés (*fig. 4*) apparaissent à plus basse température, alors que les macles disparaissent à plus haute température, que dans le métal à petit grain. Aux températures de 600



et 640°C, pour les faibles vitesses de traction, on observe des grains présentant de la polygonisation.

Trois observations sont donc en corrélation : la disparition des macles, le minimum de ductilité et l'anomalie de la contrainte de rupture vers 300-350°C, qui correspond à l'anomalie de dureté signalée par Chubb<sup>(10)</sup>. Ainsi, le minimum de ductilité pourrait être lié à la disparition des macles.

*En conclusion*, si l'on excepte la particularité du minimum de ductilité, l'uranium se conduit comme les métaux classiques dans le domaine des hautes températures, du point de vue de l'allongement et de la charge de rupture, lorsque la température, la vitesse de traction et la taille de grain varient. Enfin, nous avons vérifié sur l'uranium le principe général selon lequel une augmentation de température a le même effet qu'une diminution de la vitesse de traction.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(1) R. W. CAHN, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 49.

(2) A. LEMOGNE et P. LACOMBE, *J. Nucl. Mat.*, 8, 1963, p. 116.

(3) N. H. HANCOCK, *A. E. R. E.*, M/R 1156, 1953.

(4) J. BERNARD et B. BOUDOURESQUES, *Journées d'Automne de la Métallurgie*, Paris, 1956.

(5) N. E. DANIEL, *B. M. I.*, X-10011, 1962.

(6) E. C. SYKES, *J. Nucl. Mat.*, 11, 1964, p. 240.

(7) C. J. MAIDEN, *J. Mech. Phys. Solids*, 7, 1959, p. 106.

(8) Impuretés totales  $< 500 \cdot 10^{-6}$ , dont les principales sont : Al, 150; C, 90 et P  $\leq 50$ .

(9) F. JEAN-LOUIS, G. CIZERON et J. PERRIER, *Mém. Scient. Rev. Métall.* 6, 1965, p. 495.

(10) W. CHUBB, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 189.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris,  
60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6<sup>e</sup>.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par frottement intérieur de la migration du carbone interstitiel dans les alliages fer-aluminium à haute teneur en aluminium.* Note (\*) de MM. JEAN DELAPLACE, JACQUES HILLAIRET et ALAIN SILVENT, présentée par M. Georges Chaudron.

Trois pics d'amortissement dus au carbone interstitiel ont été mis en évidence dans des alliages fer-aluminium à haute teneur en aluminium. Ce résultat pose le problème de la nature des sites interstitiels effectivement occupés et des processus de relaxation responsables des pics observés. On présente un modèle fondé sur l'occupation préférentielle des sites tétraédriques.

L'occupation des sites octaédriques par le carbone interstitiel semble bien établie dans le cas du fer pur [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] et dans celui des alliages de fer dilués (<sup>3</sup>).

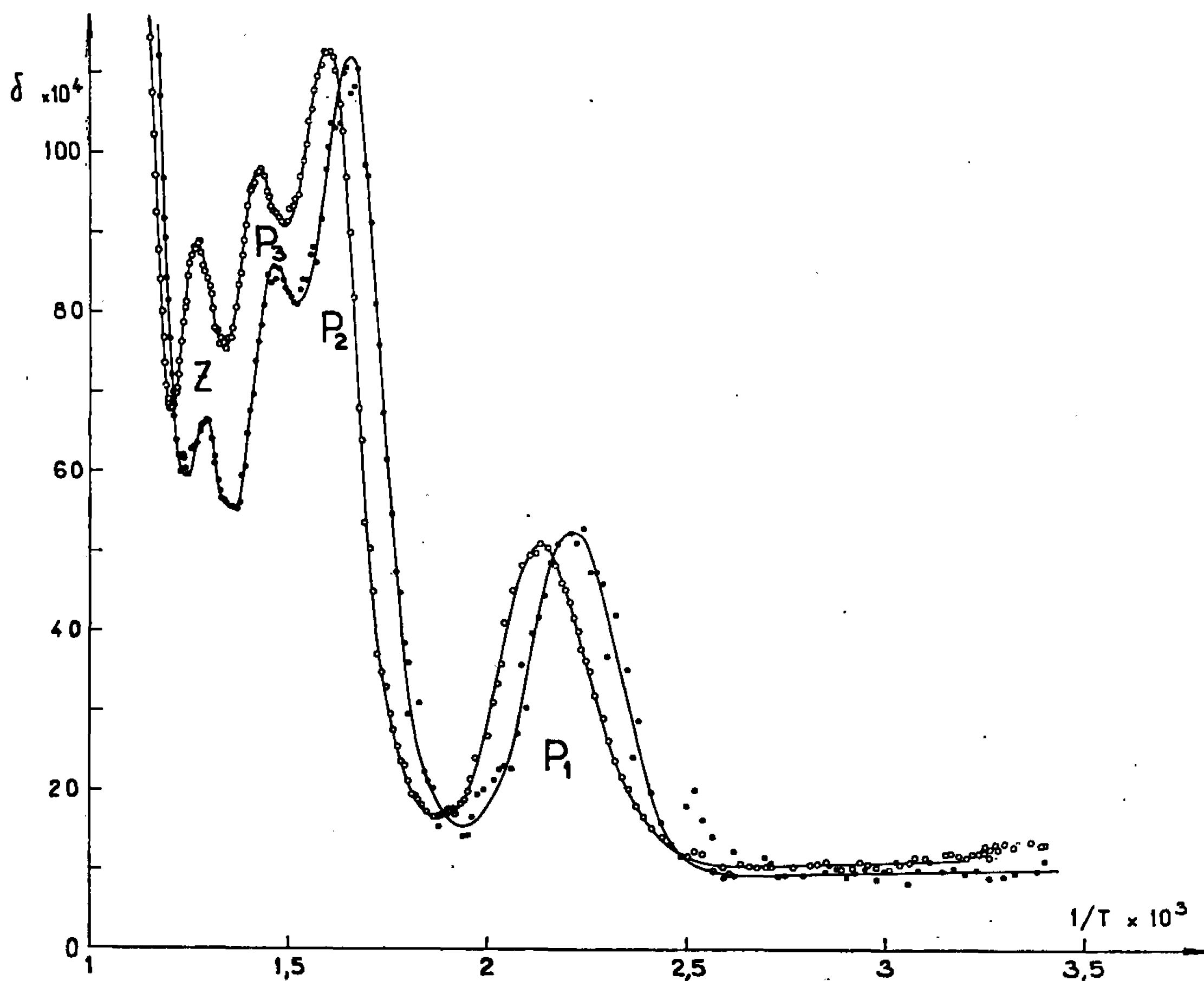


Fig. 1.  
Fe-40 at. % Al;  $100 \cdot 10^{-6}$  C.  
● 0,6 c/s; ○ 1,6 c/s.

Pour examiner si cette situation se prolonge jusqu'aux concentrations élevées, nous avons mesuré le frottement intérieur d'alliages se situant dans la gamme des fortes teneurs en aluminium de 25 at. % à environ 50 at. %, limite de solubilité de l'aluminium dans le fer.



Les éprouvettes sont des lames rigides de 0,7 mm d'épaisseur, 10 mm de largeur et 70 mm de longueur. Elles sont laminées à chaud sous gaine.

Préalablement à toute mesure elles sont traitées une dizaine d'heures à 750°C sous vide, et trempées dans un bain d'huile de silicone depuis cette température. Ce traitement a pour but de mettre en solution la plus grande partie du carbone présent, dont la teneur varie de 20 à 250.10<sup>-6</sup>.

Les propriétés d'amortissement de ces échantillons sont étudiées à l'aide d'un pendule de torsion du type inversé. Étant donnée la difficulté d'obtention de fils pour les hautes teneurs en aluminium considérées, nous avons mis au point <sup>(4)</sup> un appareil analogue au pendule de Collette <sup>(5)</sup>

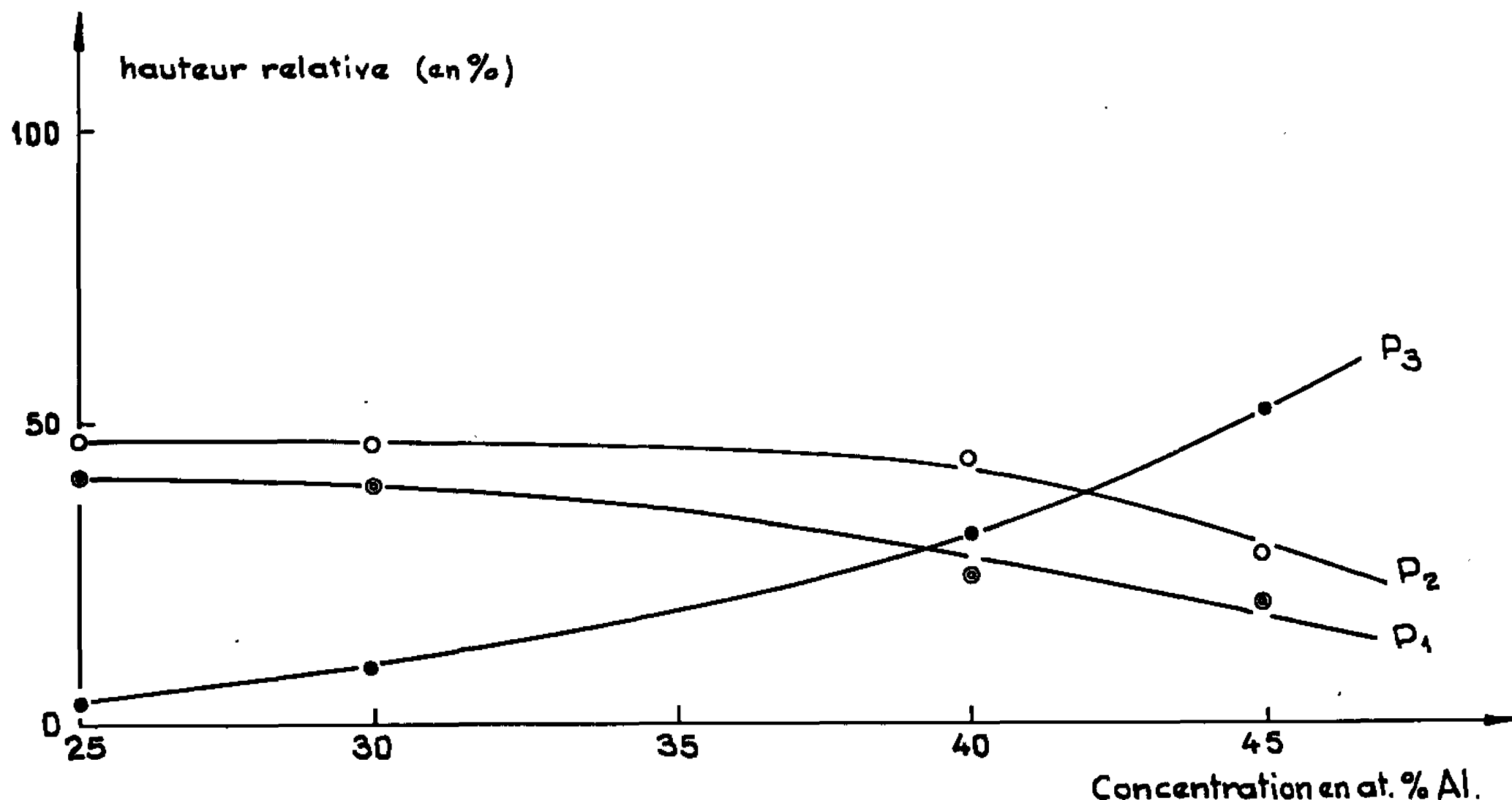


Fig. 2. — Variation de l'amplitude des pics d'interstitiels avec la teneur en aluminium

qui permet l'emploi d'éprouvettes rigides en forme de lames faciles à obtenir à partir de produits laminés.

Les mesures sont effectuées sous vide, à la fréquence du cycle par seconde. La vitesse de chauffage est de 80°C/h dans la gamme des températures étudiées, depuis l'ambiante jusque vers 600°C. Le décrétement logarithmique des oscillations libres est déterminé à l'aide d'un dispositif automatique <sup>(6)</sup>.

La figure 1 présente une courbe caractéristique obtenue pour un alliage Fe-40 at. % Al. Quatre pics d'amortissement apparaissent entre 20 et 600°C, en plus du pic de joints de grains, dont on observe la partie ascendante.

Les trois pics situés du côté des basses températures diminuent d'amplitude après un recuit prolongé à 180°C et disparaissent à peu près complètement après traitement de longue durée à 300°C. Ce comportement suggère une précipitation d'interstitiels. De plus, dans les échantillons trempés,



la hauteur de ces différents pics, pour une concentration en aluminium donnée, est sensiblement proportionnelle à la teneur en carbone. La teneur en azote semble n'avoir aucune influence.

Il apparaît donc que le carbone interstitiel donne naissance à trois pics de frottement intérieur, que nous appelons  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ . Le quatrième pic vers  $550^\circ\text{C}$  est du type de Zener.

Nous avons fait l'analyse des pics  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  et trouvé qu'ils se situaient respectivement vers  $180$ ,  $320$  et  $400^\circ\text{C}$  pour la composition Fe-40 at. % Al, à la fréquence de 0,6 c/s. Leur importance relative est fortement influencée

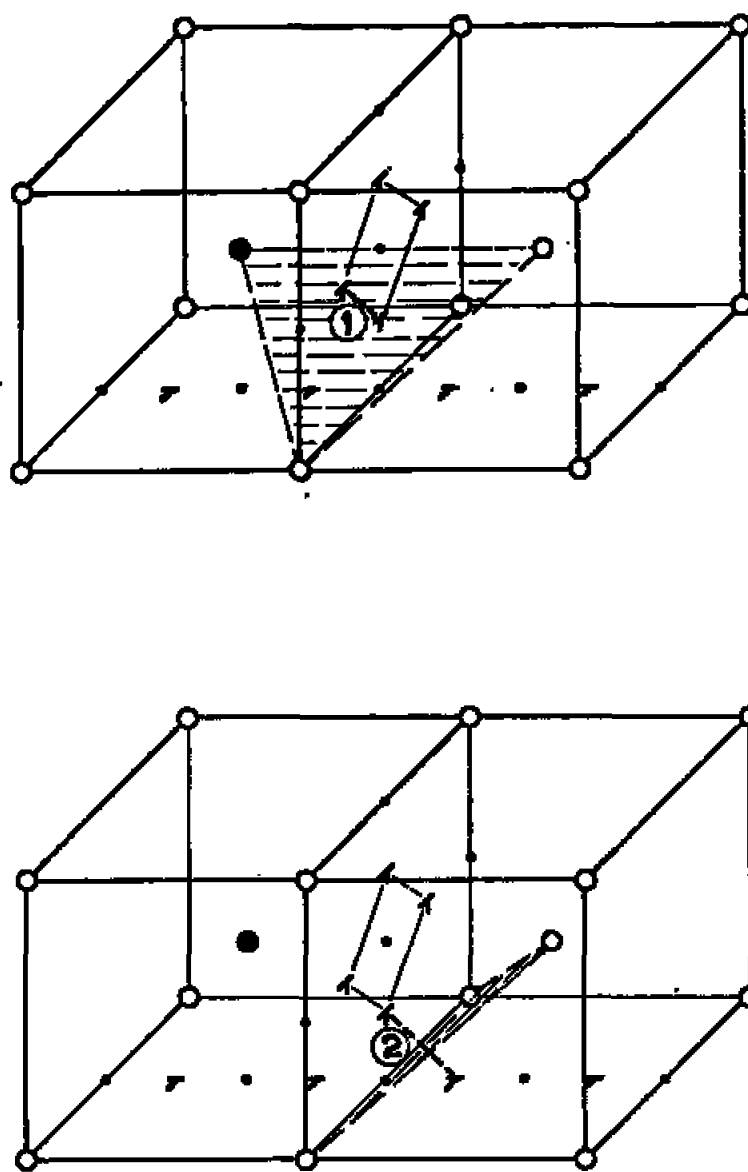


Fig. 3. — Mécanismes de saut dans la structure Fe-Al-25.

- (1) saut « tournant » avec franchissement d'un portail Fe-Fe-Al;  
 (2) saut avec franchissement d'un portail Fe-Fe-Fe.

○ atome de Fe;      ● site octaédrique;  
 ● atome d'Al;      T site tétraédrique.

par la teneur en aluminium (fig. 2). Nous n'avons pu déterminer leurs énergies d'activation avec précision. On peut cependant estimer leur ordre de grandeur d'après la relation linéaire de Wert et Marx (<sup>7</sup>) entre l'énergie d'activation et la température du pic. On obtient respectivement 29, 39 et 44 kcal/mole environ.

Aucun des schémas couramment utilisés de sauts de site octaédrique à site octaédrique ne permet d'expliquer nos résultats, en particulier la présence de deux pics de hauteur sensiblement égale pour la teneur Fe-25 at. % Al, et l'existence de trois pics pour les compositions intermédiaires entre 25 et 50 at. % Al.

Nous avons donc envisagé la possibilité de sauts de site tétraédrique à site tétraédrique. Le pic  $P_1$  correspondrait alors à des sauts de site



tétraédrique à site tétraédrique voisin franchissant un « portail » triangulaire dont les sommets sont trois atomes de fer (*fig. 3*).

$P_2$  serait dû à des sauts du même type avec franchissement d'un « portail » comportant un atome d'aluminium,  $P_3$  enfin correspondrait au franchissement d'un portail comprenant deux atomes d'aluminium et un de fer.

Ce modèle a pour conséquence la présence de deux pics  $P_1$  et  $P_2$ , pour la composition Fe-25 at. % Al, de deux pics également,  $P_2$  et  $P_3$ , pour la composition Fe-50 at. % Al, de trois pics pour les compositions intermédiaires. Il n'existe donc aucune contradiction expérimentale avec les prévisions du modèle proposé.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) D. N. BESHES, *J. Appl. Phys.*, 36, 1, 1965, p. 290.

(<sup>2</sup>) R. A. JOHNSON, G. J. DIENES et A. C. DAMASK, *Acta Met.*, 11, 1964, p. 1215.

(<sup>3</sup>) J. L. MEIJERING, *Métaux Corrosion Ind.*, 36, 1961, p. 107.

(<sup>4</sup>) J. DELAPLACE, J. HILLAIRET et L. TRABUT, Rapport C. E. A.-R 2718, 1965.

(<sup>5</sup>) C. COLLETTE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(<sup>6</sup>) G. MARTIN, J. DELAPLACE et J. HILLAIRET, Note C. E. A.-535, 1965.

(<sup>7</sup>) C. WERT et J. MARX, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 113.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble,  
Département de Métallurgie,  
B. P. 269, Grenoble, Isère.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Enrichissement en nickel et apparition de fer  $\gamma$  à l'interface de sulfuration d'alliages fer-nickel.* Note (\*) de M. FRANÇOIS JAMIN-CHANGEART et M<sup>me</sup> SIMONE TALBOT-BESNAUD, présentée par M. Georges Chaudron.

Par des études micrographiques et des examens à la microsonde électronique nous montrons qu'au cours de la sulfuration à 850°C d'alliages fer-nickel dans le milieu H<sub>2</sub>S-argon, il apparaît à l'interface métal-sulfure un enrichissement important en nickel. Cette ségrégation peut, dans certains cas, amener la création d'une nouvelle phase que nous pensons être du fer  $\gamma$ .

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons montré que l'impureté nickel peut se concentrer à l'interface de fer Armco sulfuré et entraîner des modifications dans l'évolution ultérieure des interfaces métal-sulfure. Ce phénomène, qui se produit également dans l'oxydation du fer dans les mélanges H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O <sup>(2)</sup>, est cependant ici beaucoup moins marqué. Dans le but d'accroître et de mieux mettre en évidence le rôle du nickel au cours des sulfurations, nous avons fait appel à des alliages fer-nickel préparés par fusion haute fréquence en atmosphère d'hydrogène de fer et de nickel de haute pureté. Les teneurs en nickel déterminées par analyse sont respectivement : 0,62, 0,11 et 0,07 %. Les échantillons sont soumis à un traitement de sulfuration à 850°C dans le mélange H<sub>2</sub>S-argon (H<sub>2</sub>S, 20 ml/mn; argon, 30 ml/mn) pendant 1 h, suivi d'un recuit de 15 h et d'une descente lente en température.

L'examen des interfaces après polissage mécanique révèle la formation d'une monocouche de sulfure. Aux deux extrémités des échantillons cependant, il apparaît une couche interne vraisemblablement due à l'influence des contraintes mécaniques. Après attaque au nital 3 %, ou au picral, on met en évidence dans le métal et à l'interface, une fine bande d'épaisseur sensiblement constante pour un même échantillon, caractérisée par une cristallisation différente de celle qui existe dans la matrice. Cette bande est particulièrement bien visible pour l'alliage à 0,62 % (*fig. 1*). Il est intéressant de noter l'absence d'une telle bande sur l'échantillon de fer Armco qui a subi le même traitement <sup>(3)</sup>.

Afin de mesurer la ségrégation du nickel déjà observée dans les zones voisines de l'interface <sup>(1)</sup>, nous avons utilisé la microsonde électronique. Le spectromètre est réglé sur la longueur d'onde K <sub>$\alpha$</sub>  du nickel, puis par des balayages de la sonde perpendiculaires à l'interface et des enregistrements graphiques, nous mesurons directement la répartition du nickel dans le sulfure et dans l'alliage. Le nombre d'impulsions par seconde recueillies est traduit en pourcentage de nickel par comparaison avec un étalon et correction de fond continu et d'absorption. Les courbes de la figure 2 donnent certains résultats obtenus sur des alliages et sur le fer Armco.



A partir de ces enregistrements, nous remarquons les différents points suivants :

1. Les courbes obtenues présentent des formes analogues : après un petit domaine de concentration constante et assez faible en nickel dans le sulfure, on enregistre une augmentation de concentration à l'interface métal-sulfure suivie d'une décroissance progressive, sans palier, jusqu'à la teneur initiale en nickel de l'alliage utilisé. La zone de métal enrichi est à peu près identique pour les alliages et le fer Armco : elle s'étend sur 15 à 20  $\mu$ .

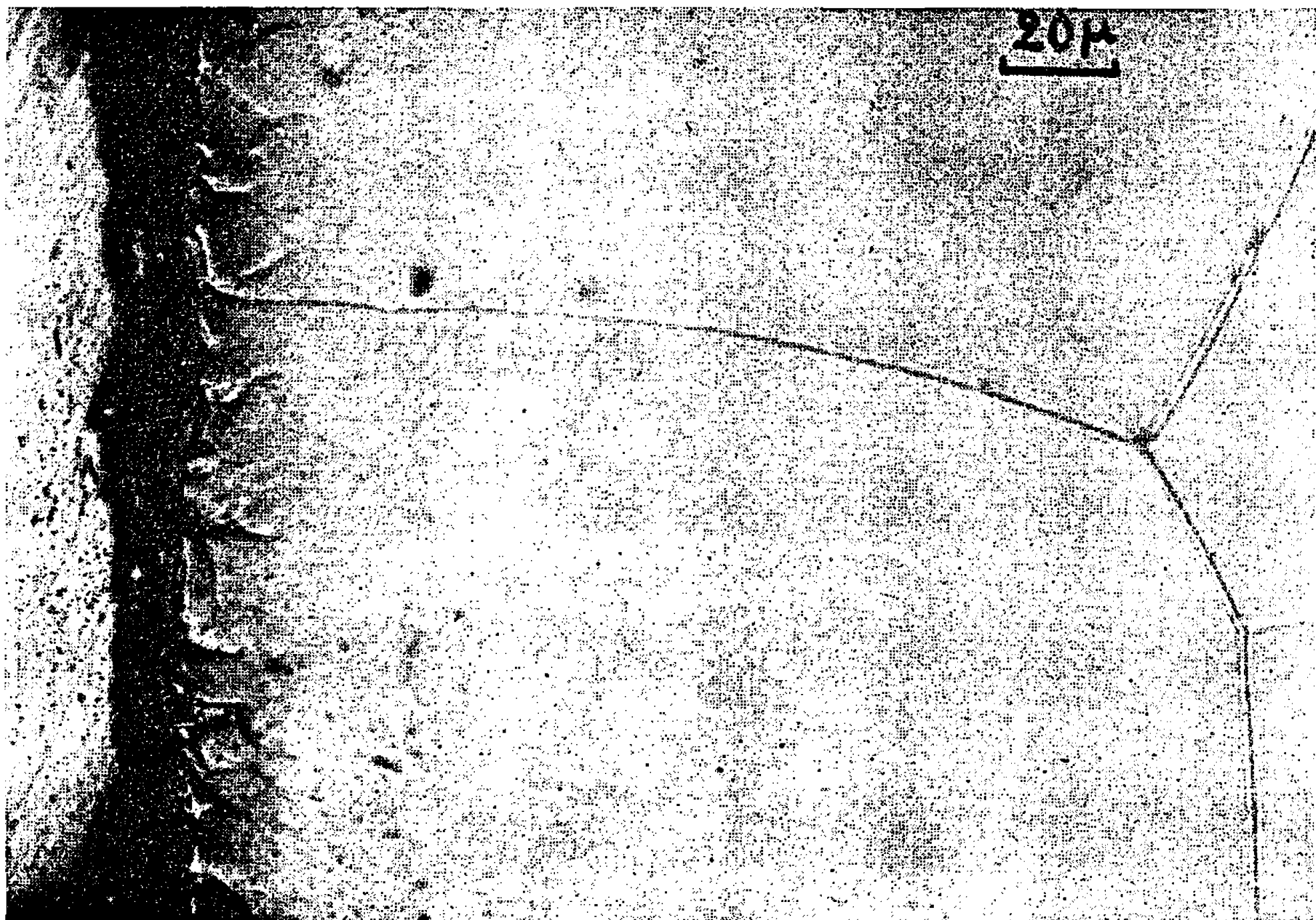


Fig. 1. — Structure de la section plane d'un alliage fer-nickel à 0,62 %, sulfuré à 850°C pendant 1 h dans le mélange  $H_2S$ -argon. On note la présence dans le fer d'une bande de 10 à 15  $\mu$  dont la fine cristallisation est un vestige de la transformation de fer  $\alpha$  en fer  $\gamma$ .

2. Nous constatons que le nickel n'est pas totalement repoussé dans l'alliage; une partie se retrouve dans la phase sulfure. Du reste, l'écart entre les énergies libres de formation à partir d' $H_2S$  des deux sulfures  $NiS$  et  $FeS$  (') n'est pas suffisamment important pour empêcher toute formation de  $NiS$ ; il est probable également que le coefficient de diffusion du nickel dans  $FeS$  ne soit pas négligeable. C'est ainsi que la concentration du nickel dans le sulfure, compte tenu de la sensibilité du microanalyseur, représente de 1/6 à 1/4 de la teneur en nickel de l'alliage.

3. Le maximum correspond à une ségrégation notable du nickel repoussé dans le fer à l'interface, cause directe d'une certaine perturbation dans la poursuite ultérieure de la sulfuration. Pendant le recuit de 15 h, la



sulfuration étant arrêtée, le nickel diffuse lentement vers le cœur du métal et l'on enregistre une diminution étalée des concentrations en nickel sur une zone de 15 à 20  $\mu$ .

4. Il a été montré <sup>(3)</sup> qu'au cours de l'oxydation du fer peut apparaître à l'interface oxyde-fer une fine bande de fer  $\gamma$  due à la concentration élevée de l'impureté gammagène nickel. La figure 1 montre très bien la formation d'une bande de quelques microns et par analogie nous attribuons cette structure à la transformation de fer  $\alpha$  en fer  $\gamma$  à 850°C. En effet, si nous nous reportons au diagramme fer nickel <sup>(4)</sup>, nous constatons qu'à 850°C il est nécessaire et suffisant d'atteindre une concentration en nickel supérieure à 2,1 % pour obtenir la transformation totale  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Or, les concen-

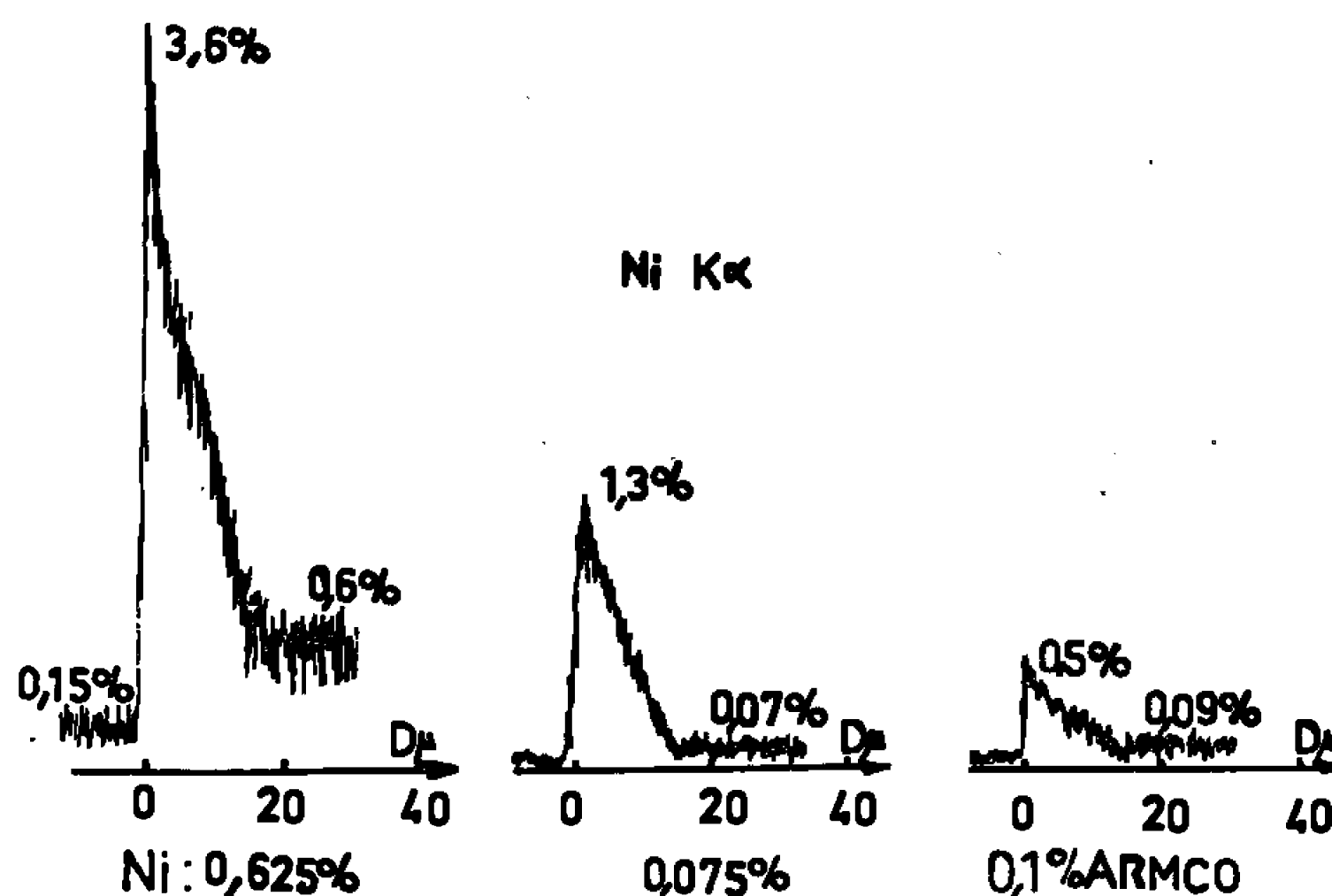


Fig. 2. — Courbes obtenues au microanalyseur à sonde électronique donnant la répartition du nickel aux interfaces des alliages fer-nickel et du fer Armco sulfurés.

trations relevées par le microanalyseur sur l'alliage à 0,62 % dépassent nettement cette valeur critique et il faut se situer à une dizaine de microns de l'interface fer-sulfure pour descendre à des teneurs inférieures à 2 %. Nous pensons que tout comme l'oxydation, la sulfuration de l'alliage à 0,62 % de nickel conduit à la formation de fer  $\gamma$  à 850°C.

5. Avec le fer Armco, dont la concentration en nickel est voisine de 0,10 %, nous obtenons une ségrégation maximale de 0,5 % en nickel; ce qui est inférieur à ce qu'on peut attendre par interpolation des courbes obtenues avec les alliages (fig. 2). Ceci peut s'expliquer par une influence des autres impuretés métalliques et métalloïdiques qui semblent freiner la ségrégation du nickel. De plus, ces impuretés donnent naissance à des interfaces non linéaires et à l'apparition d'une couche interne de sulfure puisque dans le cas d'alliages de fer-nickel purs, l'interface reste linéaire (fig. 1) et comme on l'a signalé on n'observe qu'une seule couche de sulfure.



2 — S e C C. . A . S . P ris, t. 6 (24 janvier 1966).

*En conclusion*, les études faites avec la microsonde électronique, montrent qu'il existe un enrichissement notable de nickel à l'interface de tous les alliages sulfurés. En outre, l'apparition d'une étroite couche de fer  $\gamma$  à 850°C pour le seul alliage à 0,6 % en nickel révèle qu'au cours des sulfurations le facteur d'enrichissement du nickel est beaucoup plus faible que celui observé au cours des oxydations à la même température dans les mélanges  $H_2$ - $H_2O$ . En effet, cette couche  $\gamma$  est observée lors de l'oxydation pour de faibles teneurs en nickel allant jusqu'à 0,01 % <sup>(2)</sup>. Ainsi, dans nos conditions expérimentales le fer Armco et à plus forte raison le fer de zone fondue ne donnent pas naissance à la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$ ; leurs teneurs en nickel sont en effet insuffisantes pour permettre le changement de phase. Les irrégularités et indentations des interfaces fer-sulfure que nous avons observées <sup>(3)</sup> ne seraient donc pas la conséquence de la formation d'une nouvelle phase cristallisée mais bien plutôt celle apportée par des variations localisées de la vitesse de sulfuration par suite de la présence des autres impuretés.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> F. JAMIN-CHANGEART et S. TALBOT-BESNARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3007.

<sup>(2)</sup> J. MALDY, *Thèse*, Paris, 1965.

<sup>(3)</sup> F. JAMIN-CHANGEART et S. TALBOT-BESNARD, *Rev. Met.*, 4, 1965, p. 305.

<sup>(4)</sup> T. ROSENQUIST, *J. Iron Steel Inst. London*, 176, 1954, p. 37.

<sup>(5)</sup> M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, New York, 1958.

(Centre d'Études de chimie métallurgique,  
15, rue G. Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par traînage magnétique du fer pollué par des traces de nickel et irradié aux neutrons.* Note (\*) de MM. PIERRE VIGIER et PIERRE MOSER, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs ont étudié par traînage magnétique du fer de très haute pureté et du fer contenant de faibles traces dosées de nickel (0,02 à 0,5 %) après irradiation aux neutrons à 77°K. L'apparition de bandes nouvelles liées au nickel et leur transformation les unes dans les autres au cours de recuits isochrones effectués au niveau des stades I et II du recuit de la résistivité suggère la complication progressive d'un défaut initial.

L'observation des bandes de traînage magnétique permet l'étude de la réorientation et de l'annihilation des défauts quasi ponctuels, anisotropes, créés dans les métaux ferromagnétiques [(1) à (5)].

Dans le cas du fer pur irradié à basse température il apparaît un ensemble de bandes assez simples. Si le fer irradié contient des traces d'impuretés, cet ensemble est profondément transformé, révélant ainsi des interactions entre les atomes d'impureté et les défauts créés par irradiation [(4) à (7)].

Cette Note décrit les défauts apparaissant après irradiation d'échantillons de fer de haute pureté contenant des quantités dosées de nickel, et disparaissant au niveau des stades I et II de recuit de la résistivité [(8), (9)].

Les échantillons sont irradiés aux neutrons ( $0,9 \cdot 10^{18}$  n. v. t.  $> 1$  MeV) à 77°K. Les mesures consistent à tracer des bandes de traînage et à en étudier les modifications au cours d'un traitement thermique.

La figure 1 A est relative à un échantillon de fer de très haute pureté (99,998 %). Elle présente l'évolution de l'amplitude  $(1/\mu_{\infty}) - (1/\mu_0)$  des bandes de traînage qui apparaissent et disparaissent au cours d'un recuit isochrone 10<sup>0</sup>-30 mn. Les figures 1 B, 1 C et 1 D sont relatives à des échantillons de fer de même pureté, mais pollués respectivement par 0,02, 0,07 et 0,5 % de nickel. Elles décrivent de la même manière les bandes qui apparaissent et disparaissent au cours d'un traitement de recuit analogue (les mesures décrites sur les figures 1 A et 1 B ont été effectuées dans un cryostat permettant l'observation des bandes de 4 à 250°K. Au contraire, sur les figures 1 C et 1 D, les observations débutaient à 60°K).

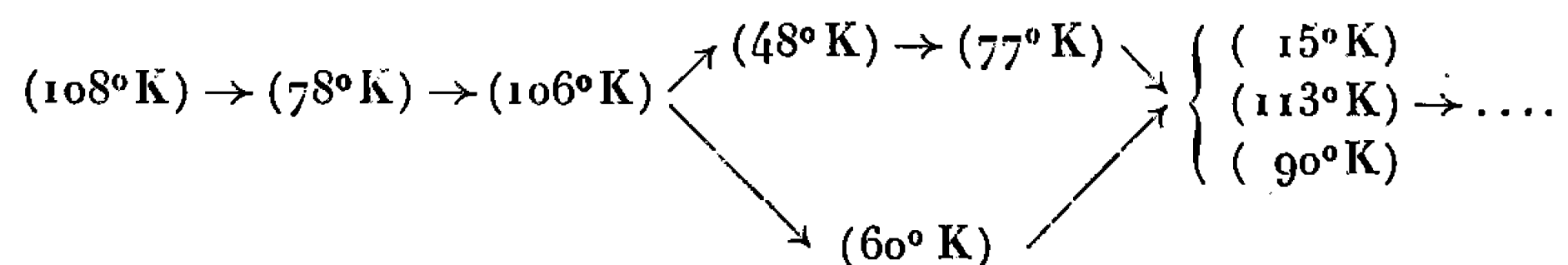
La figure 2 montre la variation de l'amplitude de ces bandes en fonction de la concentration de nickel. Elle permet le dosage de traces de nickel dans le fer.

L'observation de la figure 1 révèle l'extrême sensibilité aux traces d'impuretés des phénomènes liés au traînage magnétique. En effet, une



pollution du fer par une trace de nickel fait apparaître des bandes nouvelles, d'amplitude souvent supérieure à celles du fer pur. Des observations sur des échantillons comparables, au moyen de méthodes telles que les mesures de résistivité montrent, au contraire, des effets d'impuretés d'une importance mineure par rapport aux phénomènes apparaissant au niveau du stade I du fer pur  $[(^9), (^{10})]$ . Ces résultats s'interprètent en admettant la présence de défauts très abondants (par exemple les paires proches) invisibles par traînage magnétique dont l'annihilation entraînerait une forte diminution de la résistance.

Les figures 1 B, 1 C et 1 D suggèrent une corrélation entre les nouvelles bandes, puisque la disparition des unes coïncide avec l'apparition des autres. En désignant les bandes par la température de leur minimum, on peut exprimer leur généalogie de la manière suivante :



Nous supposons que ce mécanisme de transformation des bandes les unes dans les autres correspond à la complication progressive d'un défaut initial. Dans cette hypothèse, les premières bandes résultent de la réorientation des défauts assez simples. D'autre part, la bande  $(15^\circ\text{K})$ , qui n'apparaît pas si le fer est très pur correspond à la réorientation d'un défaut complexe; ce dernier possède une énergie de réorientation très faible ( $< 0,04$  eV), dont on peut rendre compte, soit en supposant qu'une partie du défaut se réoriente au milieu d'une zone relâchée par l'arrangement du reste du défaut, soit en imaginant que le centre de gravité de tout ou partie de ce défaut ne coïncide pas exactement avec un nœud du réseau cristallin, et qu'une réorientation peut en résulter. Ce phénomène n'est pas spécifique d'une pollution par du nickel car nous avons mis en évidence une bande analogue mais située à une température inférieure à  $4^\circ\text{K}$  avec un échantillon de fer pur pollué par du silicium.

Dans la généalogie proposée, l'origine de toutes ces bandes est attribuée à la bande  $(108^\circ\text{K})$  appelée bande I dans les travaux antérieurs. Cette bande existe quelle que soit la teneur en nickel. Dans le cas du fer très pur, elle disparaît en obéissant à une cinétique du second ordre. Si la teneur en nickel augmente, la disparition est plus rapide et la cinétique tend vers un ordre 1. Cette bande avait été attribuée à la réorientation de l'interstitiel libre de fer dans le fer disparaissant par association non corrélée avec une lacune. Au cours de leur vie, ces interstitiels effectuent au hasard une centaine de sauts leur faisant parcourir environ  $20 \text{ \AA}$   $(^4)$ . La variation de l'ordre de la cinétique de disparition de cette bande, ainsi que les phénomènes de saturation présentés sur la figure 2 s'expliquent



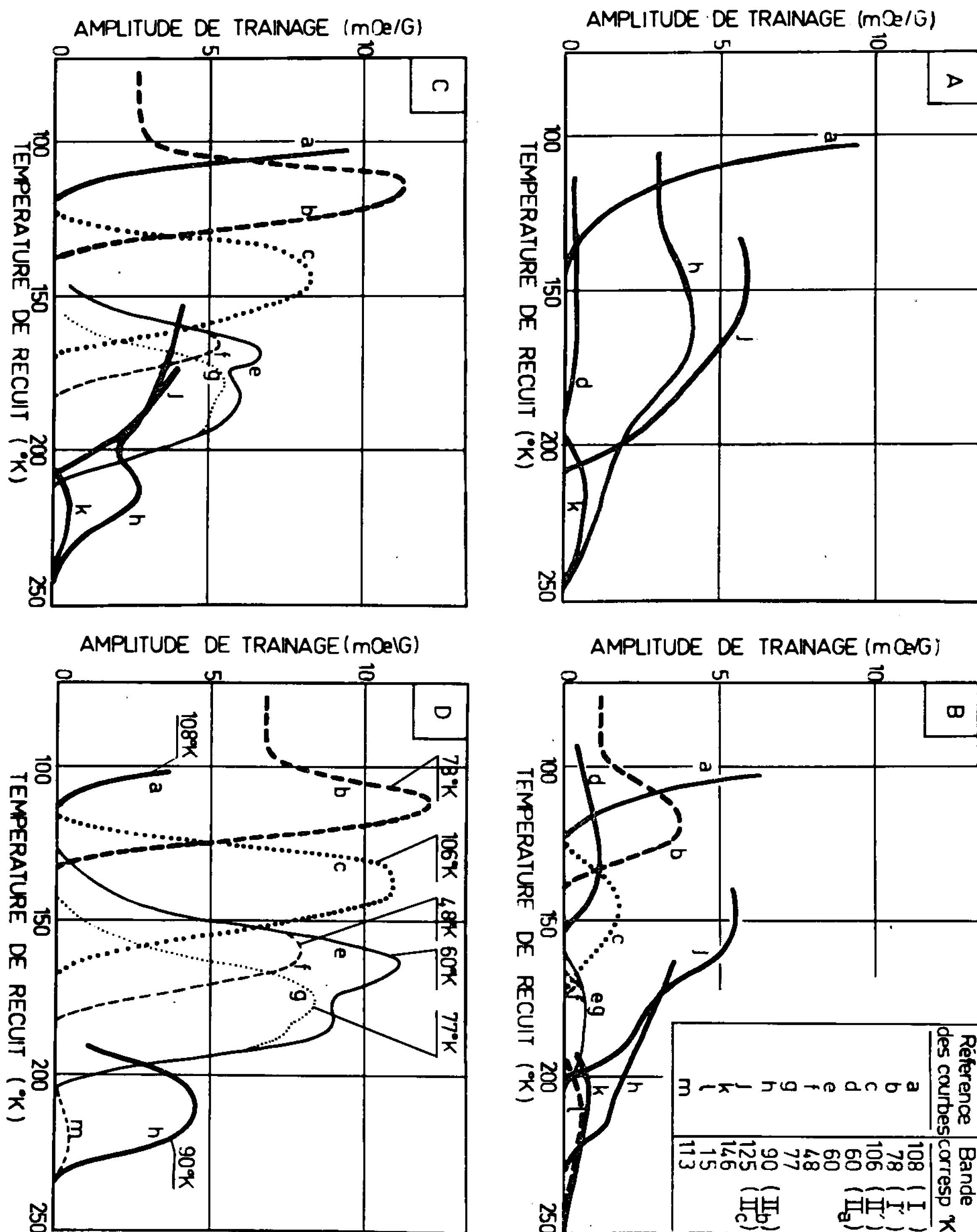


Fig. 1. — Évolution de l'amplitude de trainage

des diverses bandes observées au cours de recuits isochrones de 70 à 250°K.

1 A : Fer de très haute pureté (bandes observées à partir de 4°K).

1 B : Effet d'une pollution par 0,02 % de nickel (bandes observées à partir de 4°K).

1 C : Effet d'une pollution par 0,07 % de nickel (bandes observées à partir de 60°K).

1 D : Effet d'une pollution par 0,5 % de nickel (bandes observées à partir de 60°K).

La transformation des bandes les unes dans les autres est très visible.



convenablement si nous admettons que ces interstitiels de fer au cours de leur migration au hasard se font piéger par les atomes de nickel en substitution avant d'avoir pu disparaître selon le processus précédent.

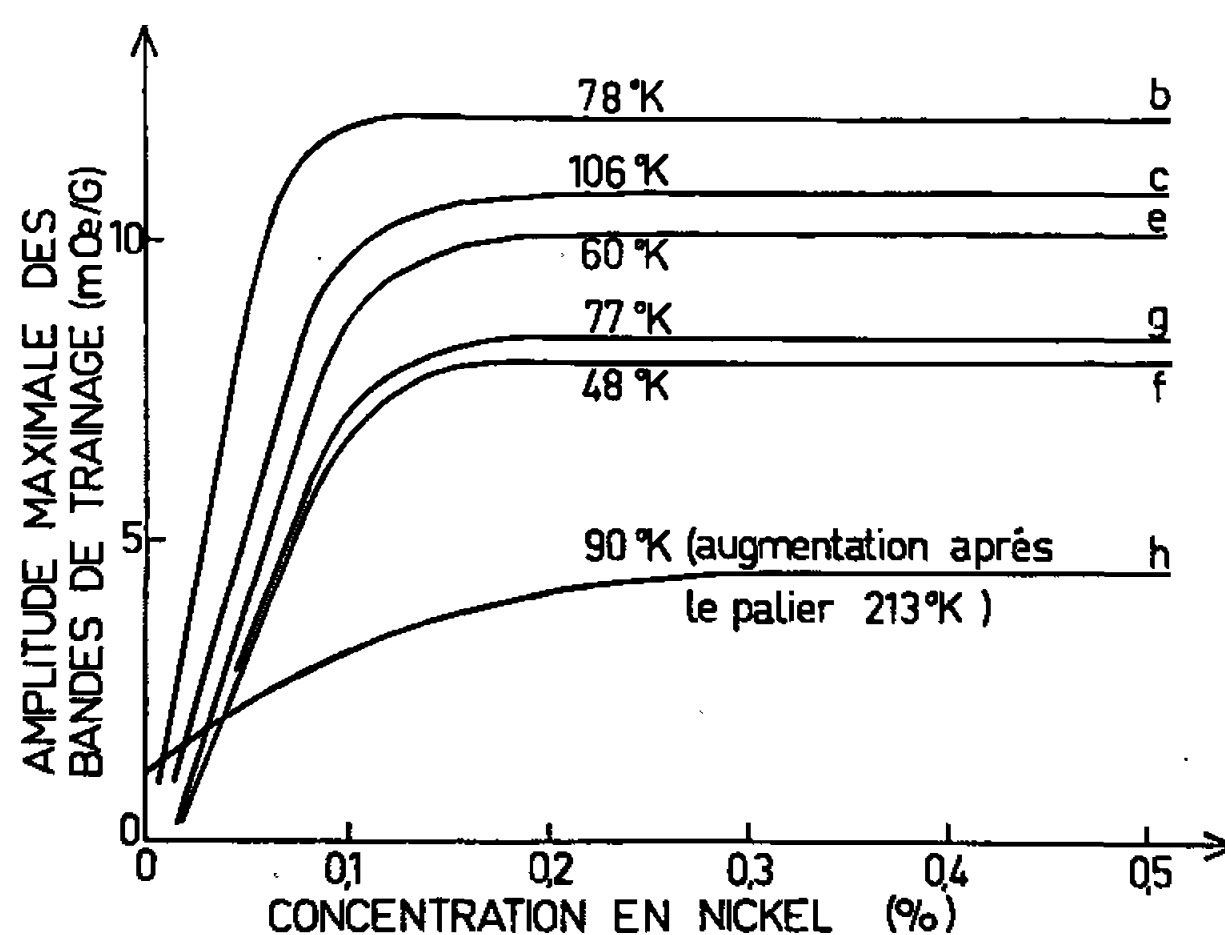


Fig. 2. — Variation de l'amplitude maximale des bandes de traînage liées à la présence de nickel, en fonction de la concentration en nickel.

La plupart de ces bandes ont été observées par E. Balthesen et coll., mais ils ne les ont pas reliées à la présence du nickel <sup>(11)</sup>.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 249.

(<sup>2</sup>) P. BRISSONNEAU, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, n° 1, 1958, p. 22.

(<sup>3</sup>) P. MOSER, P. PERETTO, D. DAUTREPPE et P. VIGIER, *J. Appl. Phys.*, 36, n° 3 (Part 2), 1965, p. 1227.

(<sup>4</sup>) P. MOSER, *Thèse*, 1965 (C. E. N., Grenoble, B. P. n° 269).

(<sup>5</sup>) J. VERDONE, P. PERETTO, P. MOSER, D. DAUTREPPE et J. VERDIER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5209.

(<sup>6</sup>) P. VIGIER et P. MOSER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2443.

(<sup>7</sup>) P. VIGIER, V. HIVERT, P. MOSER et E. BONJOUR, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3359.

(<sup>8</sup>) C. MINIER-CASSAYRE et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2368.

(<sup>9</sup>) C. MINIER-CASSAYRE, *Thèse*, 1965 (C. E. N., Grenoble, B. P. n° 269).

(<sup>10</sup>) C. MINIER-CASSAYRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 541.

(<sup>11</sup>) E. BALTHESSEN, K. ISEBECK et H. WENZL, *Phys. Stat. Sol.*, 8, 1965, p. 603.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Relation entre les courbes rationnelles de compression et les mécanismes de déformation du béryllium polycristallin.* Note (\*) de MM. CLAUDE GASC et JACQUES DE FOUQUET, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mécanismes de la déformation plastique, entre 20 et 400°C, du béryllium polycristallin coulé filé ont été étudiés à partir des courbes de compression parallèlement à l'axe de filage, obtenues en fonction de la vitesse et de la température. L'augmentation importante de ductilité observée à partir de 150°C résulterait, en particulier, de l'intervention d'un glissement sur un plan pyramidal de première espèce, suivant la direction commune avec le plan de base.

Des billettes de béryllium commercial coulé filé de pureté 99 % (grain de 50  $\mu$  environ) ont été déformées par compression parallèle à l'axe de filage entre 20 et 400°C, à des vitesses comprises entre 0,3 et 20 % par minute. L'orientation préférentielle très marquée de ces éprouvettes assure un mode de déformation pratiquement identique dans tous les grains, que caractérisent les courbes rationnelles effort-déformation.

Trois types de courbes distincts ont été obtenus suivant la température de l'essai et la vitesse (*fig. 1*) :

— Entre 20 et 120°C, on obtient des courbes correspondant à un durcissement linéaire important, l'augmentation de la contrainte  $\sigma$  en fonction de  $\varepsilon$  étant de l'ordre de  $\sigma/\varepsilon = G/175$ , et dépendant peu de la température. Ces courbes correspondent micrographiquement à un maclage qui s'étend progressivement dans chaque grain, à l'exception de petits domaines au voisinage des joints. Ce maclage est précédé de glissements dans une ou plusieurs directions selon les grains.

— A partir de 120°C, et en fonction de la vitesse de compression, les courbes  $\sigma(\varepsilon)$  présentent trois domaines successifs : *a.* un durcissement initial assez fort de type parabolique jusqu'à des déformations de l'ordre de 12 %; *b.* une décroissance progressive notable de  $\sigma$  à  $\varepsilon$  croissant, pouvant s'étendre jusqu'à des déformations de l'ordre de 40 %; *c.* un nouvel écrouissage du métal beaucoup plus faible, jusqu'à l'apparition des fissures pour  $\varepsilon \simeq 70$  % à 200°C.

Micrographiquement ces courbes correspondent à la disparition du maclage et à la formation de pliages traversant tout le grain. La texture après déformation indique une rotation du plan de base de 90° (<sup>1</sup>).

— Au-delà de 250°C, on observe une diminution importante du durcissement initial, la décroissance ultérieure de  $\sigma$  à  $\varepsilon$  croissant disparaît, et la capacité de déformation du métal continue à croître. A ce stade, les pliages sont très développés et leurs joints commencent à se réarranger pour les taux d'écrouissage élevés.

Les variations de la limite élastique en fonction de la vitesse et de la température dans tout le domaine étudié (*fig. 3*) correspondent à l'inter-



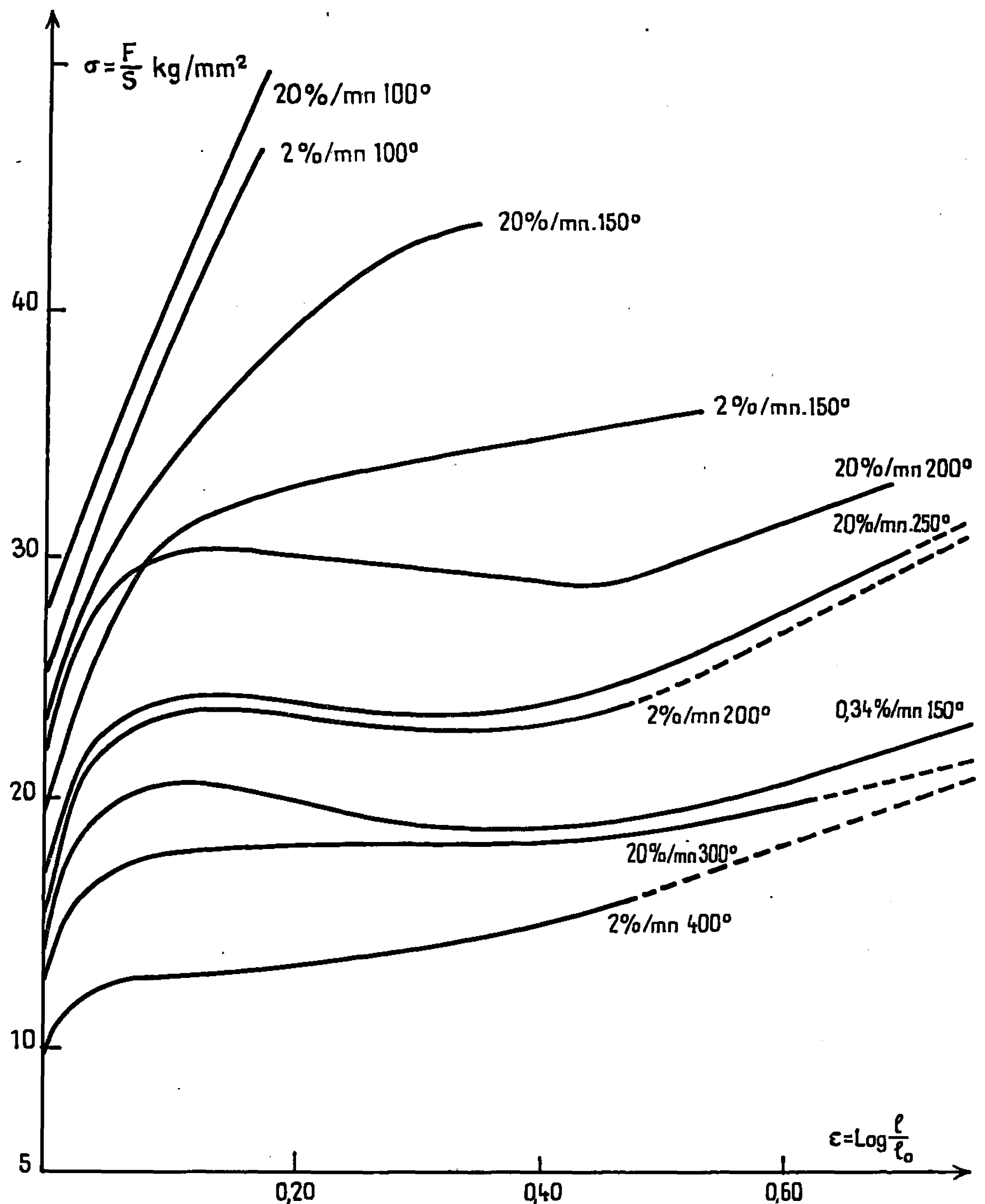


Fig. 1. — Courbes rationnelles effort-déformation à différentes vitesses et différentes températures.

vention, au tout début de la déformation, d'un glissement sur un plan prismatique. Mais ce glissement ne peut expliquer à lui seul ni la forme des courbes de compression, ni les changements de texture.

Le premier type de courbe, pour lequel l'effet de la vitesse est relativement faible, s'explique par l'intervention du maclage et l'augmentation de la cission résolue nécessaire à son développement dans un réseau de



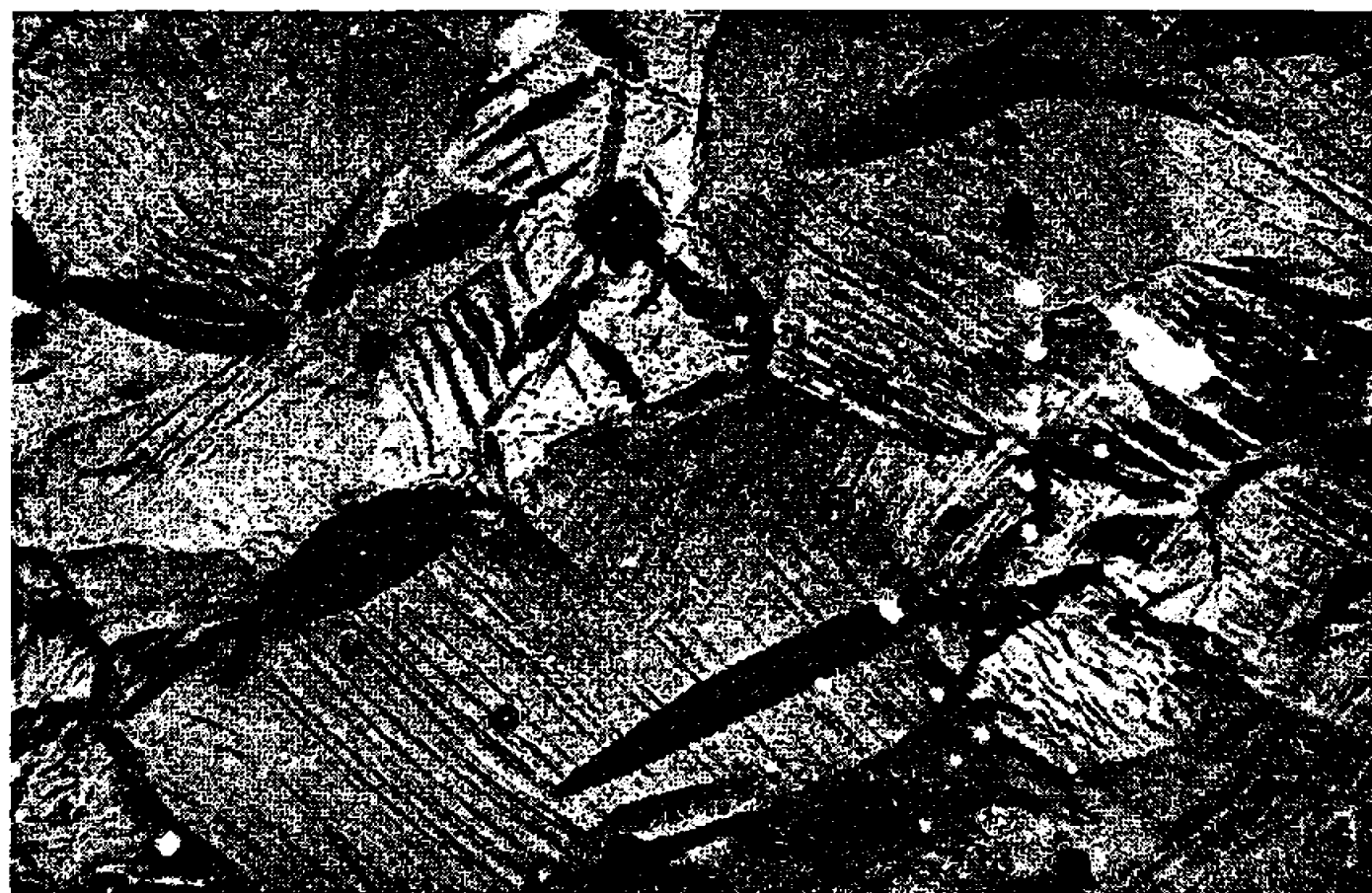


Fig. 2. — Aspect micrographique des billettes écrouies de 3,2 % à 100°C. ( $G \times 160$ .)

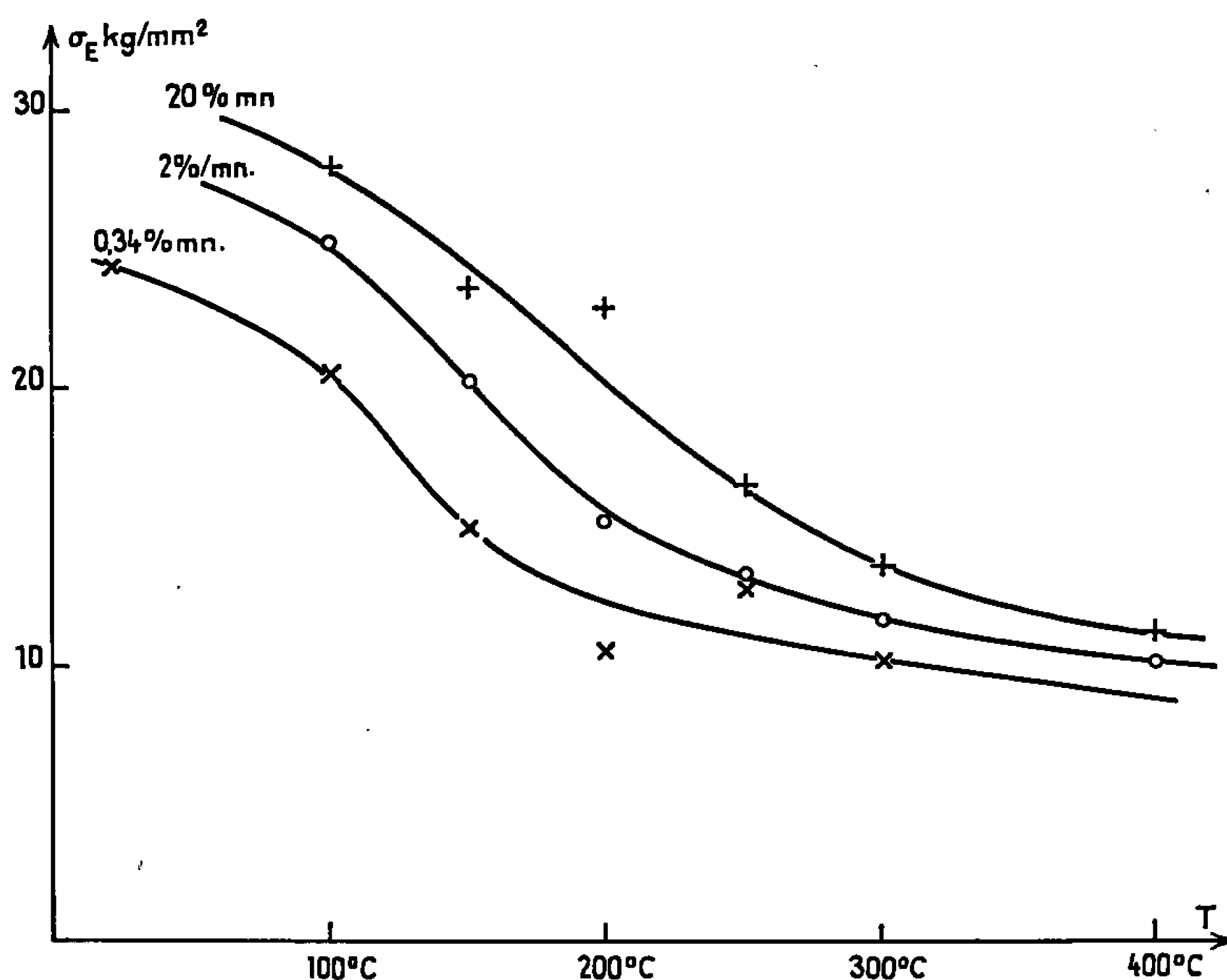


Fig. 3. — Variation de la limite élastique en fonction de la température.

plus en plus déformé par glissement. Ce maclage, rendu possible par la texture initiale, assure l'accommodation de la déformation dans le polycristal en dessous de 120°C.

Pour le second type de courbe, la décroissance de  $\sigma$  au-delà d'une certaine déformation, l'évolution de la texture et la formation des pliages impliquent



un glissement suivant le plan de base. Mais l'orientation initiale (plan de base parallèle à l'axe de compression) <sup>(1)</sup> ne lui permet pas d'intervenir dès le début de la déformation. Il est donc nécessaire d'envisager l'intervention préalable d'un autre mécanisme assurant une réorientation du réseau qui favorise le glissement basal. Parmi les mécanismes qui peuvent être envisagés, seul un glissement sur un plan pyramidal permet une telle rotation, mais une composante de glissement hors du plan de base n'est pas pour cela nécessaire. Le glissement  $(10\bar{1}1)[11\bar{2}0]$ , déjà observé sur le béryllium à des températures relativement basses <sup>(2)</sup>, et rendant compte également des textures obtenues, paraît le plus probable.

La contrainte critique de glissement suivant le plan de base dépendant peu de la température <sup>(3)</sup>, la réorientation doit conduire à une même valeur de la cission résolue sur ce plan quelle que soit la contrainte appliquée. Ceci correspond à une rotation préalable du réseau d'amplitude d'autant plus grande que la température est élevée. Cette rotation, de l'ordre de 10 degrés à 150°C et 20 degrés à 300°C, correspond pour le glissement envisagé suivant un plan pyramidal, à des déformations allant de 8 à 15 %. Ces valeurs coïncident avec l'apparition de la diminution de résistance du métal qui résulte de l'augmentation de la cission résolue à effort appliqué constant, lors du glissement basal ultérieur.

Les processus de déformation correspondant au troisième type de courbes ne seraient pas fondamentalement différents des précédents, la disparition progressive de la décroissance de  $\sigma$  résultant de l'intervention de plus en plus tardive du glissement basal, et de la plus grande mobilité des pliages qui assurent une ductilité très importante.

Dans le domaine où interviendrait le glissement sur un plan pyramidal, la variation de la cission critique correspondant à ce glissement en fonction de la température serait très voisine de celle observée pour le glissement sur un plan prismatique.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> C. GASC, *Mém. scient. Rev. Met.*, 62, nos 7-8, 1965.

<sup>(2)</sup> J. MALLIN, S. MOROZUMI et M. WEISZ, *Journées métallurgiques d'Automne*, 1965, Comm. n° 22.

<sup>(3)</sup> J.-L. MARTIN et R. E. REED-HILL, *Trans A. I. M. E.*, 230, n° 4, 1964.

<sup>(4)</sup> W. TAYLOR et A. MOORE, *J. Nucl. Mat.*, 13, n° 1, 1964.

<sup>(5)</sup> R. LE HAZIF, J.-M. DUPOUY et Y. ADDA, *Conf. Int. sur la Métallurgie du Béryllium*, 1965, Comm. n° 31.

<sup>(6)</sup> G.-L. TIER et A. R. KAUFMAN, *The Metal Beryllium*, A. S. M., 1955.

<sup>(7)</sup> R. POINTU, *Thèse*, Paris, 1963.

(Laboratoire de Métallurgie physique,  
École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique,  
rue Guillaume-le-Troubadour, Poitiers, Vienne.)



THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination du diagramme d'équilibre de phases et des propriétés thermodynamiques du système Al-Bi.*  
 Note (\*) de M<sup>me</sup> RÉGINA MARTIN-GARIN, MM. GEORGES MASSART, PIERRE DESRÉ et ÉTIENNE BONNIER, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs tracent la lacune de miscibilité du système Al-Bi dans l'intervalle de température 690-1000°C. D'autre part, les propriétés thermodynamiques partielles molaires du système liquide Al-Bi, déterminées par mesures de forces électromotrices, conduisent au tracé du liquidus du diagramme de phases pour les faibles teneurs en aluminium.

La détermination de la lacune de miscibilité du système Al-Bi est effectuée par prélèvement et analyse des phases liquides en équilibre à une température fixée, dans le domaine s'étendant de 690 à 1000°C.

Les métaux Al et Bi placés dans un creuset de graphite sont fondus dans un four type Kanthal, sous atmosphère d'argon, réglé au moyen d'un pyromètre type Pyrectron. Une mesure de la température est effectuée de manière permanente dans l'enceinte et complétée à la fin de chaque manipulation par immersion d'un thermocouple au sein de la masse métallique. L'homogénéité de température des phases liquides est assurée à  $\pm 1^\circ$  près. Après 24 h de mise en équilibre, on prélève, au moyen d'un tube en quartz, un échantillon dans chaque phase. Des manipulations préliminaires permettant d'étudier la cinétique de diffusion entre les deux phases ont montré qu'après 24 h aucune variation de composition n'est décelable. Les résultats obtenus après analyse de la totalité des échantillons prélevés sont groupés dans le tableau I et reportés sur la figure 1.

TABLEAU I.

T (°C).	liquide 1 (Bi atome %).	liquide 2 (Al atome %).	T (°C).	liquide 1 (Bi atome %).	liquide 2 (Al atome %).
690.....	0,0046	0,1662	877.....	0,0227	0,3658
695.....	0,0069	0,189	920.....	0,0365	0,4026
734.....	0,0079	0,2293	968.....	0,0448	0,4683
760.....	0,0113	0,2028	982.....	0,04533	0,5276
820.....	0,0169	0,2931	1008.....	0,0433	0,5698
850.....	0,0189	0,3066			

Par ailleurs, la détermination des propriétés thermodynamiques des alliages Al-Bi a été effectuée par mesure de la f. é. m. d'une pile de concentration d'électrodes représentée par le schéma électrochimique suivant :



L'électrolyte est un mélange eutectique de KCl, LiCl comportant une faible quantité de  $AlCl_3$ . La cellule de mesure et le mode opératoire sont identiques à ceux déjà décrits précédemment (2). Les résultats des



mesures pour les alliages de compositions comprises entre 1 et 32 at. % d'aluminium sont groupés sur la figure 2 où sont représentées les forces électromotrices en fonction de la température. La différence entre les pentes des droites  $E = f(T)$  avant et après fusion de l'électrode de

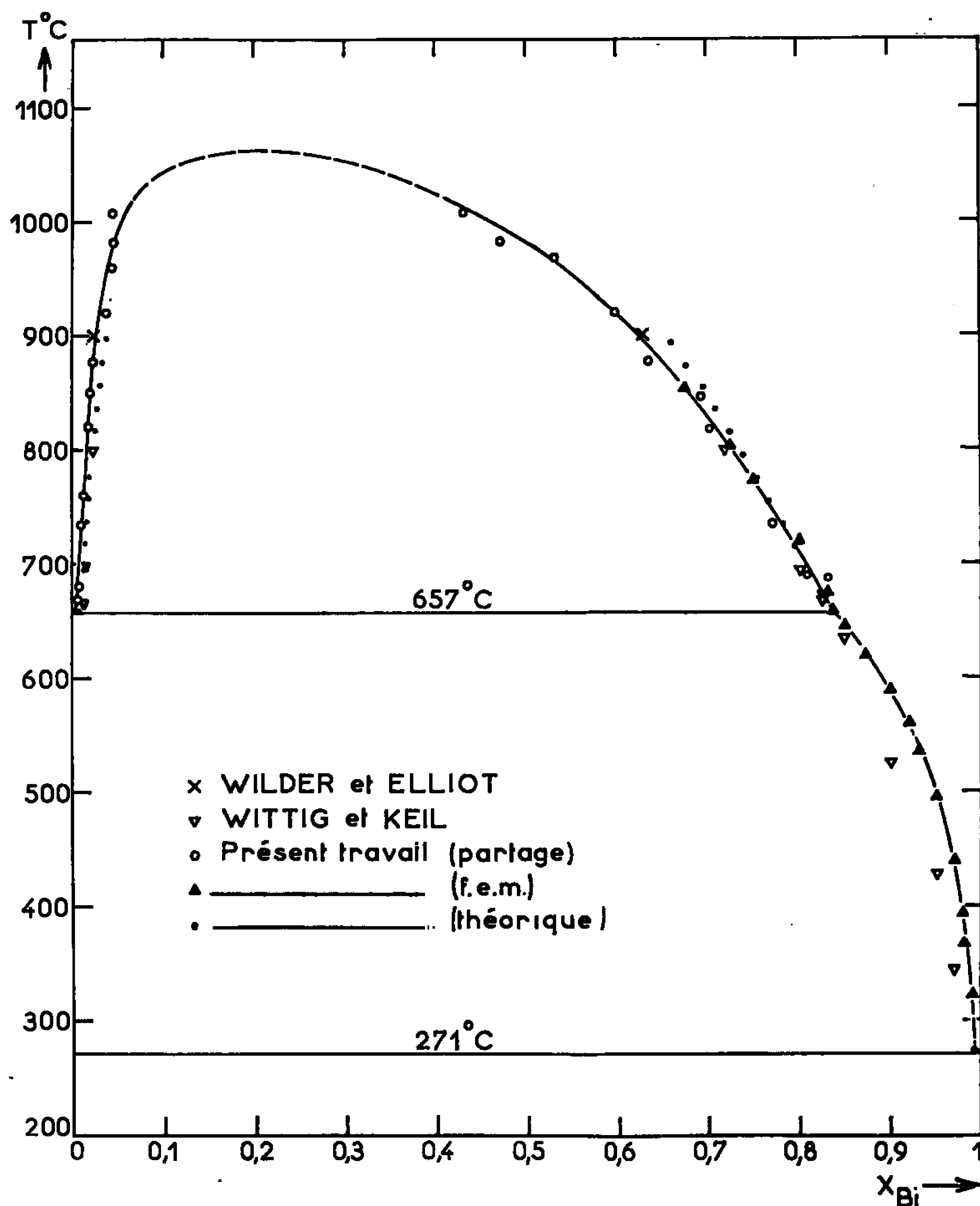


Fig. 1.

référence donne une valeur de l'enthalpie de fusion de l'aluminium,  $L_{f_{Al}} = 2650 \pm 350$  cal/mole, en bon accord avec celle donnée par Hultgren (<sup>3</sup>)  $L_{f_{Al}} = 2570$  cal/mole; ceci justifie le schéma électrochimique proposé. La solubilité solide du bismuth dans l'aluminium étant pratiquement nulle, l'extrapolation des droites  $E = f(T)$ , référées à l'aluminium solide, jusqu'à  $E = 0$  donne la température de début de cristallisation pour la composition considérée. Pour les compositions en aluminium supérieures à 15,5 at. % les pentes des courbes  $E = f(T)$  présentent une discontinuité



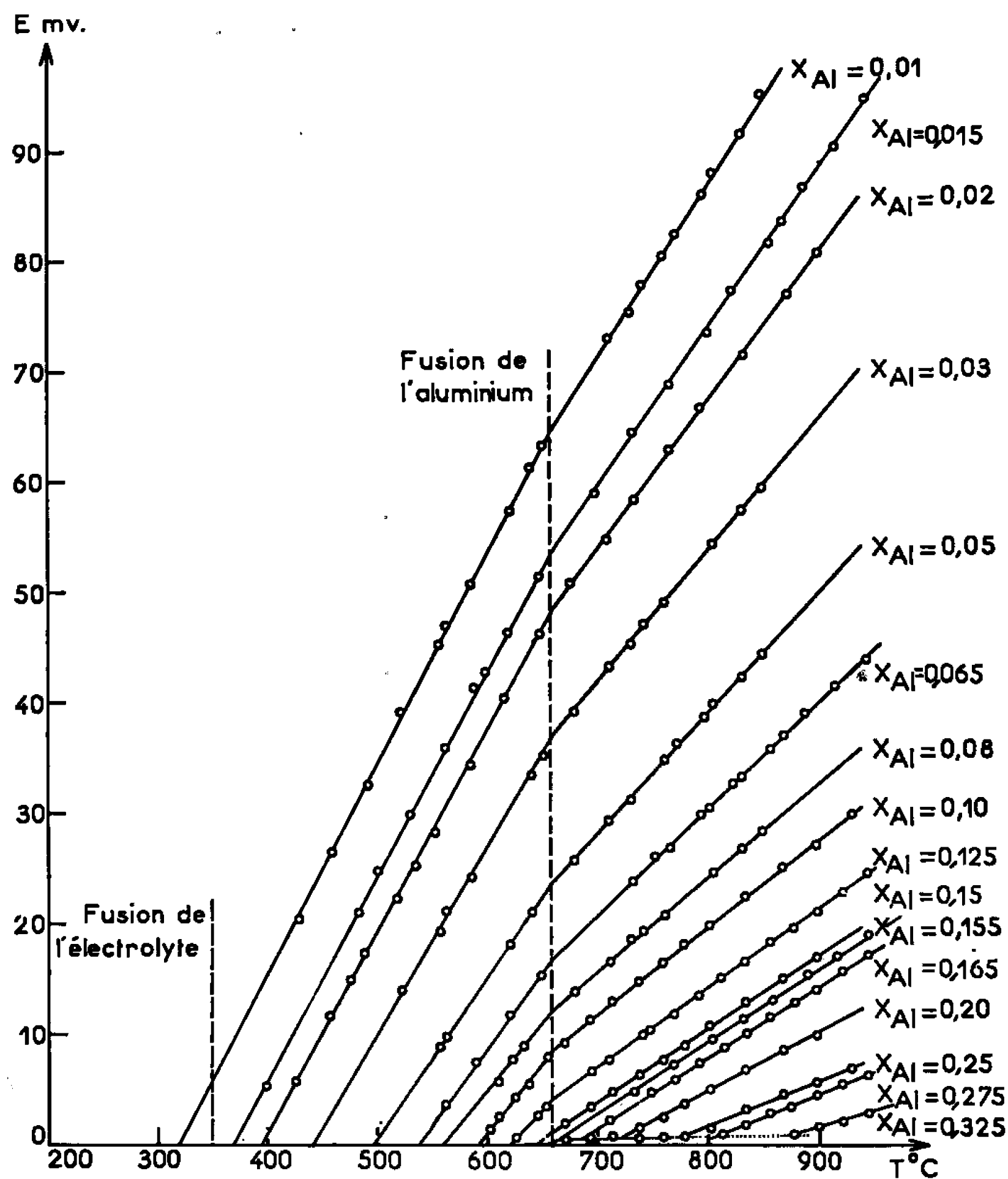


Fig. 2.

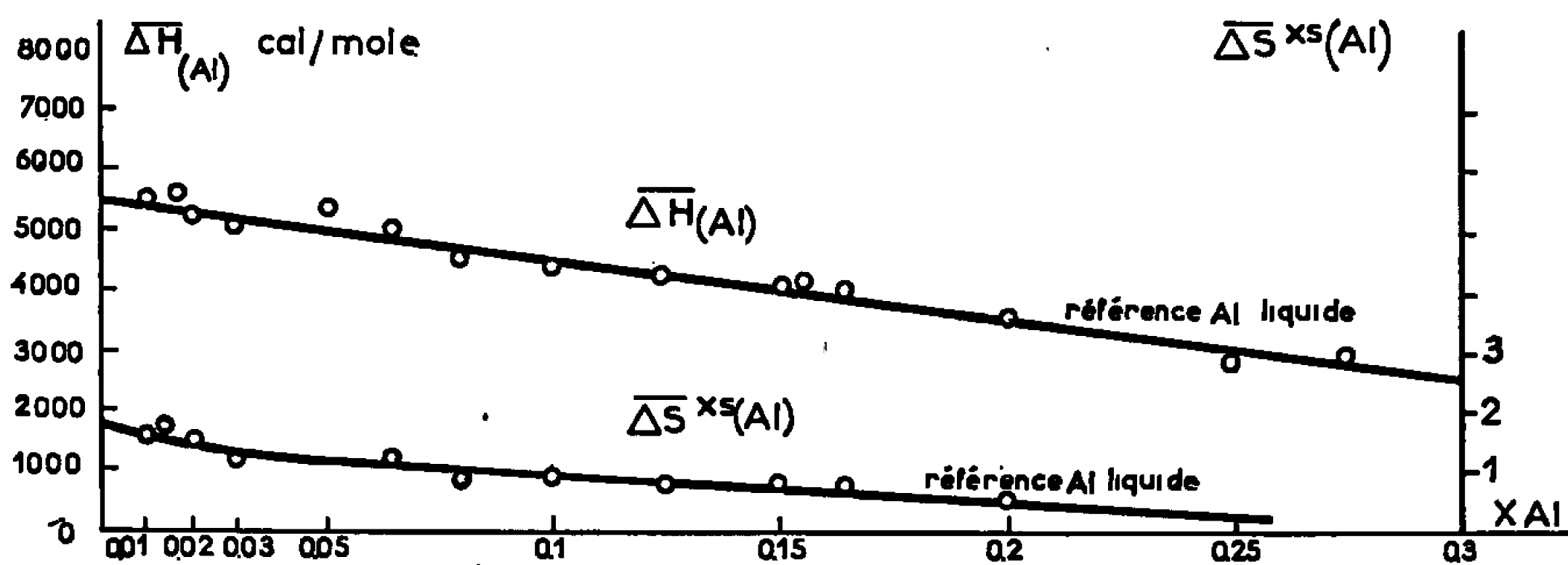


Fig. 3.

qui définit un point de la lacune de miscibilité. Les résultats donnés sur le tableau II sont groupés sur les figures 1 et 3, la première soulignant le bon accord avec les données de Wittig et Keil <sup>(4)</sup> et Wilder et Elliot <sup>(5)</sup>. D'autre part en appliquant une méthode de calcul déjà décrite par l'un de nous <sup>(6)</sup> on peut estimer les coordonnées du point eutectique  $x_{\text{Al}} = 0,0056 \text{ at. \%}$  et  $T_E = 269,75^{\circ}\text{C}$ .



TABLEAU II.

$x_{Al}$ (atome %).	Référence Al solide.			Référence Al liquide.			$L_{fAl}$ calculée (°C).	$T_f$ alliage (°C).	$T$ démixtio (°C).
	$\Delta\bar{H}_{Al}$ (cal/mole).	$\Delta\bar{S}_{Al}$ (u. e.).	$\Delta\bar{S}_{Al}^{**}$ (u. e.).	$\Delta\bar{H}_{Al}$ (cal/mole).	$\Delta\bar{S}_{Al}$ (u. e.).	$\Delta\bar{S}_{Al}^{**}$ (u. e.).			
0,01.....	7 868	13,21	4,07	5 508	10,67	1,52	2 360	318	—
0,015.....	8 368	12,96	4,62	5 654	9,97	1,63	2 714	372	—
0,02.....	8 300	12,43	4,66	5 248	9,19	1,42	3 052	392	—
0,03.....	8 088	11,36	4,40	5 044	8,13	1,17	3 044	440	—
0,05.....	7 732	10,03	4,08	5 416	7,54	1,59	2 316	496	—
0,065.....	7 656	9,56	4,13	5 025	6,6	1,17	2 631	540	—
0,08.....	6 913	8,3	3,28	4 621	5,84	0,82	2 372	566	—
0,10.....	7 334	8,48	3,91	4 446	5,4	0,83	2 888	590	—
0,125.....	6 758	7,52	3,39	4 331	4,92	0,79	2 426	624	—
0,15.....	—	—	—	4 170	4,55	0,79	—	648	—
0,155.....	—	—	—	4 333	4,62	0,85	—	—	657
0,165.....	—	— <sup>*</sup>	—	4 153	4,36	0,79	—	—	680
0,20.....	—	—	—	3 633	3,69	0,49	—	—	720
0,25.....	—	—	—	2 927	2,83	0,08	—	—	774
0,275.....	—	—	—	3 035	2,85	0,28	—	—	802
0,325.....	—	—	—	—	—	—	—	—	858

A partir des données thermodynamiques ainsi obtenues, on peut tenter une estimation de la lacune de miscibilité en adoptant d'une part l'expression de l'enthalpie de mélange que donne le modèle de Van Laar, d'autre part une forme parabolique pour l'entropie d'excès. Les grandeurs partielles d'excès, obtenues par extrapolation,  $\Delta\bar{H}_{Al}^* = 5\,500$  cal/mole et  $\Delta\bar{S}_{Al}^{**} = 1,8$  u.e, sont alors les paramètres nécessaires au calcul. En traduisant l'égalité des potentiels chimiques dans les deux liquides, on obtient un système d'équations qu'on résoud à l'aide d'une calculatrice électronique. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 1.

On observera l'accord d'ensemble qui existe entre nos résultats expérimentaux, de diverses natures, et les valeurs dont nous proposons une estimation.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) La symbolique utilisée est explicitée dans *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

(<sup>2</sup>) G. MASSART, F. DURAND et E. BONNIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 87.

(<sup>3</sup>) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, 1963.

(<sup>4</sup>) W. E. WITTIG et G. KEIL, *Z. Metallk.*, 1963, p. 576-590.

(<sup>5</sup>) T. C. WILDER et J. F. ELLIOT, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, p. 352-363.

(<sup>6</sup>) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3128.

(École Nationale supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie,  
18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Celluloses à inclusion. Influence de divers modes de préparation sur leur réactivité.* Note (\*) de Mme **JOSETTE SÉBILLE-ANTHOINE**, transmise par M. Georges Champetier.

Étude comparative, par mesure de la vitesse d'acétylation de l'influence du mode de séchage et du procédé d'échange des solvants sur la préparation des celluloses à inclusion.

Staudinger et Dohle <sup>(1)</sup> avaient remarqué que des échantillons de cellulose diversement déshydratés présentent des réactivités différentes vis-à-vis d'un mélange acétylant.

Ainsi la cellulose mercerisée ou native, déshydratée par simple chauffage, est peu réactive. Par contre la déshydratation par échange de solvants et séchage même prolongé, à 60-100°C sous haut vide, augmente considérablement la réactivité des deux celluloses. Ces auteurs ont montré que les celluloses ne sont ainsi activées que par séchage à partir de solvants organiques insolubles dans l'eau et qu'elles retiennent une certaine quantité non éliminée de ces solvants. Ces celluloses sont dites « celluloses à inclusion ». La rétention d'un tel solvant par la cellulose serait due à des raisons stériques, les molécules du solvant étant incluses entre les chaînes cellulosiques et ne pouvant migrer, comme l'eau, le long des groupes hydroxyles, faute de liaisons avec ceux-ci.

Nous avons préparé des celluloses à inclusion dans diverses conditions et pris la vitesse d'acétylation comme mesure comparative de leur réactivité. Les estérifications sont faites selon le mode opératoire de Krassig et Schrott <sup>(2)</sup> et les résultats sont donnés en degré de substitution (D. S.).

*Influence du mode de séchage.* — L'inclusion est favorisée par un séchage brutal. Nous avons montré à l'aide d'échantillons de cellulose mercerisée imbibés de benzène et placés dans un dessiccateur où l'on fait le vide de temps à autre par une trompe à eau, qu'un séchage progressif ne favorise pas la rétention du benzène : le D. S. n'est, après 90 mn d'acétylation, que 0,9 au lieu de 3.

L'effet du séchage brutal peut s'expliquer de la manière suivante : à la surface de la fibre, les molécules de benzène sont éliminées très rapidement, les chaînes de cellulose se resserrent et les hydroxyles se lient de nouveau. Il se forme alors sur la surface une couche imperméable et le benzène emprisonné à l'intérieur ne peut plus diffuser à travers elle.

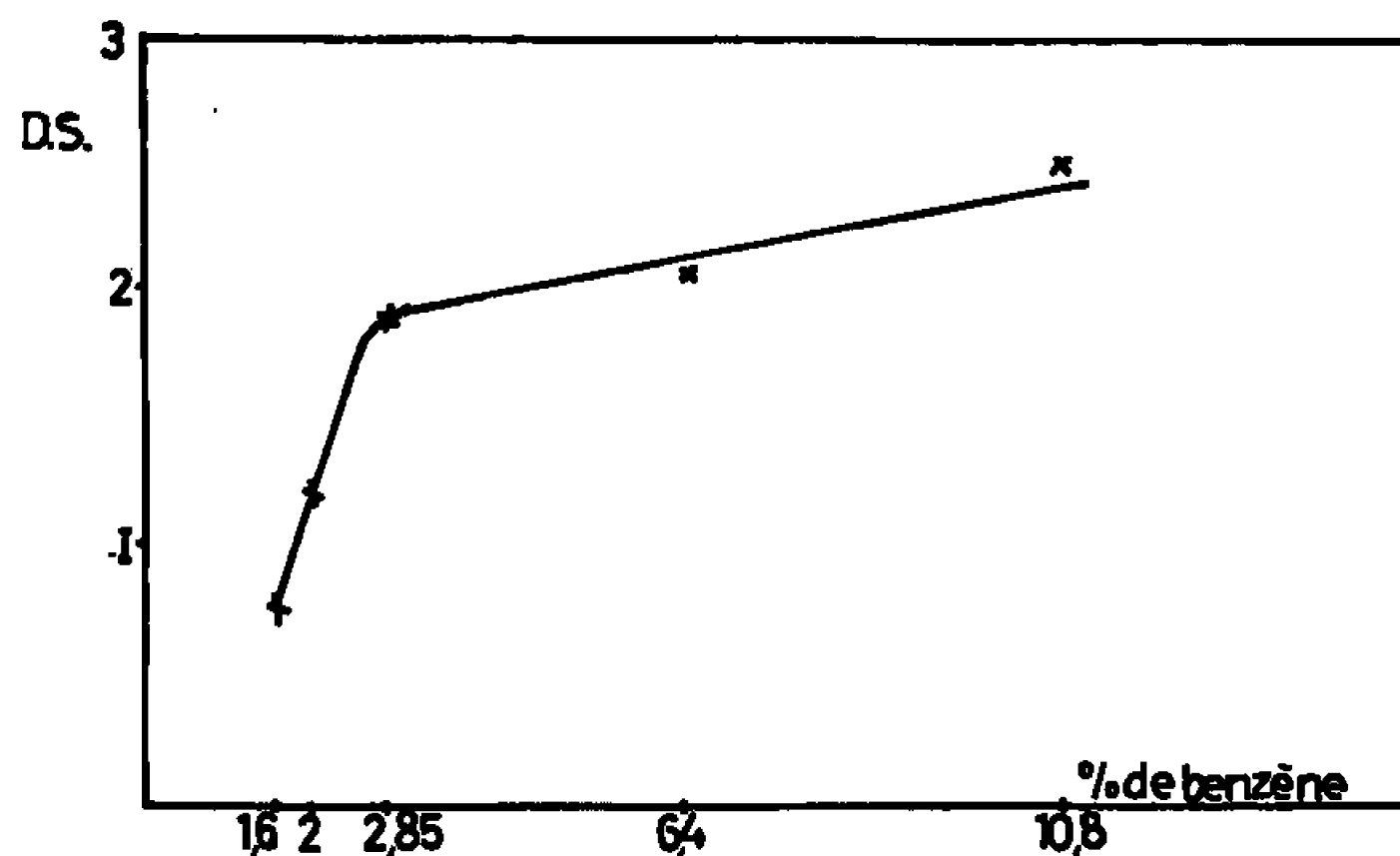
*Influence du procédé d'échanges.* — Un déplacement brutal de l'eau par le méthanol pouvant provoquer un resserrement de la cellulose gonflée, les déplacements ont été effectués progressivement, à température ordinaire, par des mélanges en proportions variables d'eau et de méthanol, puis par du méthanol pur et enfin par du benzène anhydre.



Au lieu de remplacer le méthanol anhydre par du benzène pur nous avons aussi fait un essai de déplacement par des mélanges divers de méthanol et de benzène, puis par du benzène pur.

Les celluloses mercerisées traitées par ces différentes méthodes ont été acétylées pendant 30 mn. Les résultats sont réunis dans le tableau I. Ils sont identiques, que le déplacement de l'eau par le méthanol soit progressif ou non, ce qui est certainement dû aux affinités chimiques très voisines de l'eau et du méthanol pour la cellulose.

Par contre le déplacement progressif du méthanol par le benzène confère à la benzène-cellulose une moindre réactivité que le déplacement brutal.



Influence du taux de benzène retenue dans le linters mercerisé sur le degré de substitution dans la réaction d'acétylation.

Il semble donc qu'un excès de benzène soit nécessaire pour lui permettre de pénétrer en grande quantité dans la fibre et maintenir l'écartement des chaînes au fur et à mesure de l'élimination du méthanol.

TABLEAU I.

Procédé d'échanges.	D. S.
A température ordinaire.....	0,93
A reflux des solvants.....	1,3
Échanges progressifs eau/MeOH.....	0,9
MeOH/benzène.....	0,6

D'autre part, nous avons constaté que si le déplacement des solvants n'est pas fait à la température ordinaire, mais à reflux, la réactivité de la cellulose à inclusion obtenue est un peu plus grande. Dans la suite de ce travail les déplacements seront donc effectués avec des solvants purs et à leur température de reflux.

*Influence de la quantité de benzène inclus.* — Nous avons voulu déterminer l'ordre de grandeur de la quantité de benzène ainsi retenue dans le linters mercerisé et qui lui confère une telle réactivité par rapport à la cellulose sans inclusion. Des échantillons de cellulose mercerisée imbibés



de benzène ont été séchés en des temps différents. Après détermination du taux de benzène inclus, ils ont été acétylés pendant 20 mn. Les résultats sont donnés dans le tableau II et la courbe de la figure représente le D. S. de la cellulose en fonction du pourcentage de benzène retenu. Cette courbe présente un changement de pente pour un taux de benzène voisin de 2,85 % qu'on peut expliquer de la façon suivante :

TABLEAU II.

Temps de séchage (h).	% de benzène retenu.	D. S.
1/2 .....	10,8	2,52
1 .....	6,4	2,08
1 1/2 .....	2,85	1,9
2 .....	2	1,2
5 .....	1,8 à 1,6	0,73
24 .....	1,6	0,73

— la cellulose sèche étant inactive, il lui suffit d'un faible taux de benzène pour lui conférer la réactivité;

— si le benzène est retenu surtout dans les zones accessibles, une quantité critique de benzène peut être suffisante pour que ces zones soient pénétrées et attaquées rapidement par le réactif. Cette quantité serait voisine de 2,85 %;

— au-delà quelle que soit la quantité de benzène retenue dans ces zones accessibles, la réaction tend à se poursuivre dans les régions moins accessibles, ce qu'elle fait plus lentement. Ce n'est plus alors la quantité de benzène qui régit la réaction, mais la structure de la cellulose.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) H. STAUDINGER et W. DOHLE, *J. prakt. Chem.* 161, 1942, p. 219.

(<sup>2</sup>) H. KRASSIG et E. SCHROTT, *Makromol. Chem.*, 13, 1954, p. 179.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,  
École de Physique et Chimie industrielles  
10, rue Vauquelin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse par radioactivation du fer dans l'aluminium au moyen de la réaction  $^{56}\text{Fe}(p, n)^{56}\text{Co}^*$* . Note (\*) de MM. ÉMILE SCHWEIKERT et PHILIPPE ALBERT, présentée par M. Georges Chaudron.

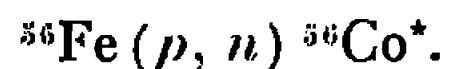
La sensibilité du dosage du fer après irradiation dans les neutrons est limitée à environ  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  en poids. Nos recherches nous ont amenés à développer une méthode d'analyse par radioactivation du fer au moyen des protons. Cette nouvelle méthode permet, pour une durée d'irradiation de 2 h, d'atteindre une sensibilité supérieure à celle obtenue après une irradiation d'une semaine dans un flux de neutrons d'intensité équivalente. Si la durée d'irradiation en protons était portée à une semaine; le gain de sensibilité pourrait être alors d'un facteur 100.

La détermination de faibles teneurs de fer a été effectuée jusqu'à présent en analyse par radioactivation au moyen d'une réaction induite par les neutrons thermiques



Cependant, la sensibilité qu'on peut atteindre par cette méthode est limitée. En effet, même pour un flux de neutrons de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s, et un temps d'irradiation d'un mois, la sensibilité ne dépasse pas  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  en poids (<sup>1</sup>). Celle-ci est devenue insuffisante pour déterminer les traces de fer dans les métaux de très haute pureté élaborés par la méthode de la zone fondue au Laboratoire de Vitry (<sup>2</sup>). Il fallait donc rechercher une réaction nucléaire permettant un dosage plus sensible du fer.

Nous avons montré, qu'il n'était pas possible d'atteindre la sensibilité désirée par une réaction ( $\gamma, n$ ) sur le fer (<sup>3</sup>). Par contre, les essais d'irradiation en protons nous ont permis de définir une nouvelle possibilité de dosage très sensible, du fer, au moyen de la réaction



Le radioisotope ainsi créé ( $^{56}\text{Co}^*$ ), a une période de 77 jours, il émet des  $\beta^+$  et des  $\gamma$  (0,85 et 1,24 MeV).

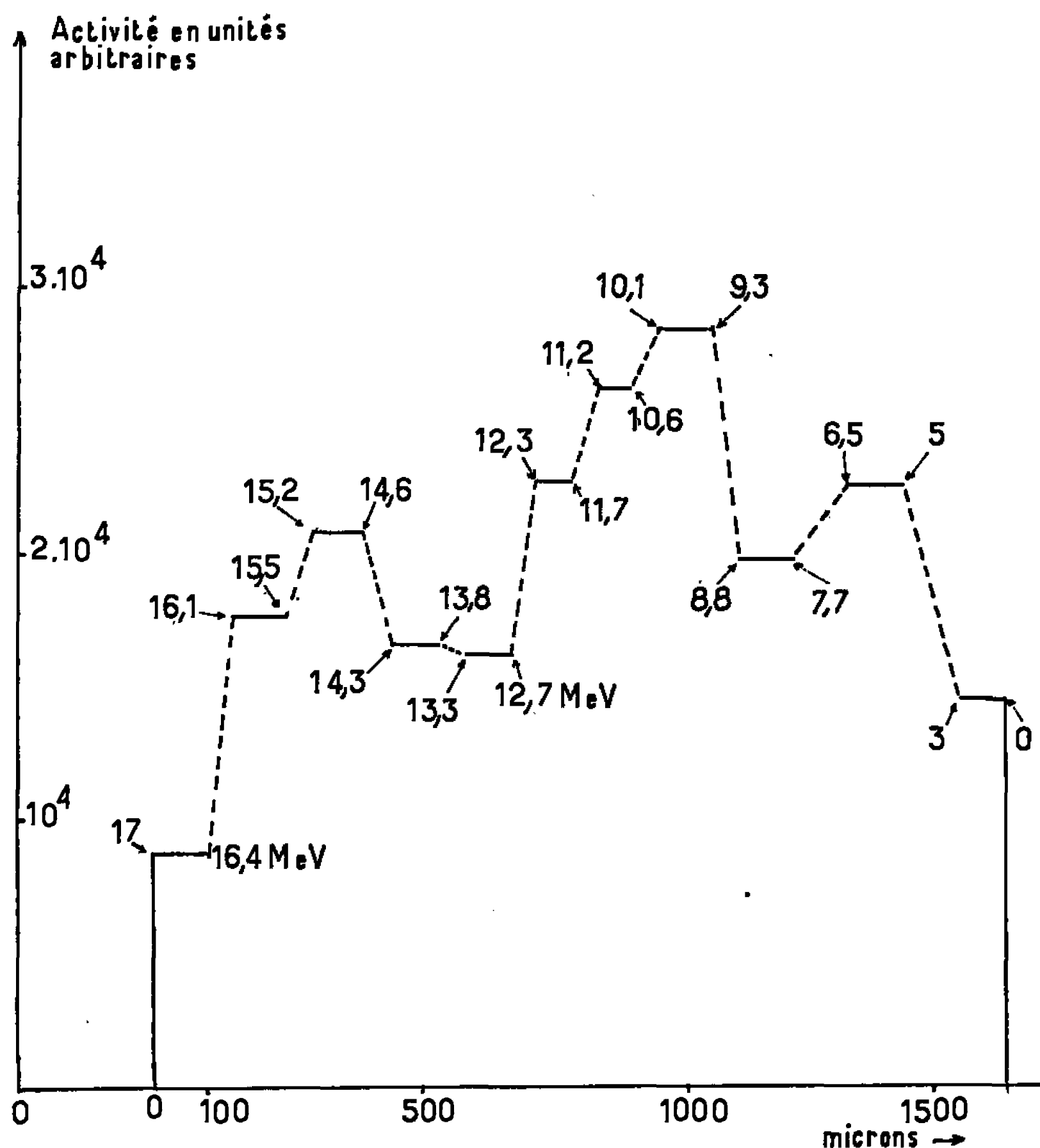
Nous avons déjà présenté dans une Note précédente (<sup>4</sup>) nos conditions d'irradiation dans un cyclotron isochrone à énergie variable (<sup>5</sup>), ainsi que la méthode de calcul des teneurs au moyen de la notion d'épaisseur équivalente définie par Ch. Engelmann (<sup>6</sup>).

Pour déterminer l'énergie des protons la plus favorable pour l'irradiation et calculer l'épaisseur équivalente, nous avons d'abord établi la courbe d'activation du fer dans l'aluminium à différentes énergies de protons (*figure*). L'épaisseur équivalente relative à la réaction  $^{56}\text{Fe}(p, n)^{56}\text{Co}^*$  pour de l'aluminium irradié dans des protons de 17 MeV est de  $3\,200\,\mu \pm 10\%$ .

Pour effectuer le dosage on irradie, dans un faisceau de protons de 17 MeV un échantillon d'aluminium de 2 mm d'épaisseur environ, devant lequel



on place une mince feuille de fer servant d'étalon ( $\sim 120 \mu$ ). Pour éviter que des atomes de  $^{56}\text{Co}^*$  libérés par l'effet de recul dû à la réaction nucléaire diffusent dans l'échantillon, on intercale une mince feuille d'aluminium ( $\sim 50 \mu$ ) entre l'étalon et l'échantillon. De plus, après l'irradiation, l'échantillon d'aluminium est découpé pour éliminer toute activité due aux pollutions de surface ( $\sim 50 \mu$  par face). L'échantillon est ensuite



Courbe d'activation du fer dans l'aluminium par la réaction  $^{56}\text{Fe}(p, n)^{56}\text{Co}^*$ .  
Épaisseur équivalente à 17 MeV :  $3\,200 \mu \pm 10 \%$ .

dissous et, après addition d'entraîneur cobalt, l'aluminium est séparé sous forme de  $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . Dans la solution on précipite un sulfure de cobalt entraîneur à pH 4-5. Après dissolution de ce précipité on achève la séparation du cobalt par échange d'ions sur résine. Cet élément est en effet retenu sur une résine Dowex 1 en milieu  $\text{HCl } 6 \text{ N}$  et il est ensuite élué sélectivement avec une solution d'acide  $\text{HCl } 4 \text{ N}$ .

On compare la radioactivité du cobalt 56 extrait de l'aluminium à celle de l'étalon de fer. Pour mesurer la concentration du fer dans l'aluminium, on effectue le calcul suivant :

$$\text{Concentration en parties par million} = \frac{N_{\text{Al}}}{N_{\text{Fe}}} \frac{1}{\epsilon \rho s};$$



$N_{Al}$ , activité de  $^{56}Co^*$  dans l'échantillon d'aluminium;  
 $N_{Fe}$ , activité spécifique moyenne du  $^{56}Co^*$  dans l'étalon fer;  
 $\rho$ , masse spécifique de l'aluminium;  
 $s$ , surface irradiée de l'échantillon qui est définie par des diaphragmes;  
 $e$ , épaisseur équivalente pour l'échantillon *décapé*.

L'épaisseur équivalente pour un échantillon *décapé* (irradié entre 15,5 et 0 MeV) a été calculée en se rapportant à un étalon irradié à 17 MeV. Elle est de  $2\,800\,\mu \pm 10\%$ .

Pour une irradiation de 2 h par des protons de 17 MeV à une intensité de  $10\,\mu A$  (surface irradiée de  $1\,cm^2$ ), la limite de détection du fer dans l'aluminium par la mesure de la radioactivité du  $^{56}Co^*$ , radiochimiquement pur, est de  $3 \cdot 10^{-8}$  à  $5 \cdot 10^{-8}$  en poids. Pour une irradiation d'une semaine (168 h) par un faisceau de protons de même énergie et de même intensité on pourrait atteindre une sensibilité de  $5 \cdot 10^{-10}$ .

Nous n'avons trouvé aucune autre réaction nucléaire pouvant gêner le dosage du fer, à l'exception de celle des protons sur le cobalt :



Cette réaction est produite par des protons d'énergie supérieure à 10 MeV. Une forte activité de  $^{58}Co^*$  limiterait la sensibilité de dosage de  $^{56}Co^*$ , puisqu'il ne serait pas possible de séparer chimiquement ces deux radio-isotopes.

Les résultats de dosages de fer dans divers échantillons d'aluminium sont présentés dans le tableau I. Ces dosages ont été effectués après séparation chimique du  $^{56}Co^*$ , la précision des mesures est de l'ordre de 10%.

TABLEAU I.

Échantillon.		Concentration en fer (p. p. m. = $10^{-6}$ ).
(1) Al (99,7)	: Première électrolyse.....	2 000
(2) Al (1959)	: Double " .....	2
(3) Al (1962)	: " " .....	1,5
(4) Al (Tête)	: Zone fondue.....	0,03
(5) Al (Milieu)	: " " .....	0,05

Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par radioactivation dans les neutrons thermiques.

*En conclusion*, ces dosages de fer dans l'aluminium par la réaction  $(p, n)$  sont effectués beaucoup plus simplement et plus rapidement que par irradiation dans les neutrons à la pile EL 3 ( $\sim 10^{13} n/cm^2/s$ ).

Remarquons également que la sensibilité de ces dosages de fer pourrait être beaucoup plus grande en prolongeant l'irradiation. Par exemple, en irradiant pendant une journée la sensibilité atteinte serait de  $2,5 \cdot 10^{-9}$  à  $4 \cdot 10^{-9}$ .



Enfin, il est possible d'envisager le dosage du fer par cette réaction ( $p, n$ ) dans d'autres métaux de haute pureté tels que le magnésium, le nickel, le chrome, le cuivre, le zirconium, le niobium et le hafnium.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) PH. ALBERT, l'Analyse par Radioactivation, De Visscher, Gauthier-Villars éd., 1963.

(<sup>2</sup>) G. REVEL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4031; *Thèse*, Paris, juin 1965.

(<sup>3</sup>) E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *Radiochemical Methods of Analysis*, 1, I. A. E. A., Vienne, 1965, p. 323 et 338.

(<sup>4</sup>) E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 87.

(<sup>5</sup>) Cyclotron A. V. F., Philips, Laboratoire de Geldrop.

(<sup>6</sup>) CH. ENGELMANN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4279; Rapport C. E. A., R 2559, 1964.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés acide-base de la dithizone dans le diméthylformamide*. Note (\*) de Mme MYLÈNE BRÉANT, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé, dans le diméthylformamide, la constante de dissociation apparente correspondant à la première acidité de la dithizone  $DzH_2$  :  $pK' = 6,65 \pm 0,1$  à force ionique 0,1. Les coefficients d'extinction molaire de la molécule  $DzH_2$  et de l'anion  $DzH^-$  ont été calculés à partir de leurs spectres d'absorption dans le solvant : 25 000 à 505 m $\mu$  pour la forme basique, 21 500 et 32 000 à 450 et 620 m $\mu$  pour la forme acide.

La dithizone (diphénylthiocarbazone) dont la formule peut être représentée en abrégé par  $DzH_2$  est soluble dans le diméthylformamide (DMF) : les solutions sont vertes en milieu acide et roses en milieu neutre. Ce changement de couleur suggère l'existence d'un équilibre acide-base :



que nous nous sommes proposé d'étudier.

Nous avons tout d'abord suivi la neutralisation de la dithizone par la pipéridine en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de verre à remplissage de DMF <sup>(1)</sup> et une électrode de référence Hg/Hg<sup>2+</sup> en milieu HClO<sub>4</sub> 0,1 N <sup>(2)</sup>. Nous utilisons une échelle de pH ayant pour origine le pH d'une solution normale d'acide fort. La force ionique est amenée à 0,1 par addition de perchlorate de lithium. Nous employons du DMF Merck pour synthèse contenant moins de 0,1 % d'eau.

La courbe obtenue correspond au dosage d'un acide faible par une base forte. Elle ne présente qu'un seul saut de potentiel, ce qui signifie que la deuxième fonction acide de la dithizone est trop faible pour qu'on puisse la doser par la pipéridine. Considérons la transformée  $\log [x/(1-x)] = f(pH)$ , où  $x$  représente le quotient du volume  $v$  de réactif titrant en un point de la courbe par le volume  $V$  de réactif nécessaire pour atteindre le point équivalent. C'est une droite de pente voisine de l'unité (tableau I). Ceci signifie <sup>(3)</sup> d'une part que l'équilibre (1) correspond à l'échange d'un seul proton, d'autre part qu'il n'y a pas d'association entre les molécules  $DzH_2$  et les anions  $DzH^-$ . Dans ce cas, lorsque  $x = 0,5$  le pH est égal à  $pK'$ ,  $K'$  étant la constante apparente du couple  $DzH_2/DzH^-$  à force ionique  $\mu$ . Les mesures de pH étant reproductibles à 0,1 unité près, nous obtenons

$$pK' = 6,65 \pm 0,1 \text{ à force ionique } 0,1.$$

On peut relier cette constante au  $pK'_{H_2O}$  du couple dans l'eau puisque théoriquement <sup>(4)</sup> :

$$pK_{H_2O} = pK_{DMF} + 2,$$

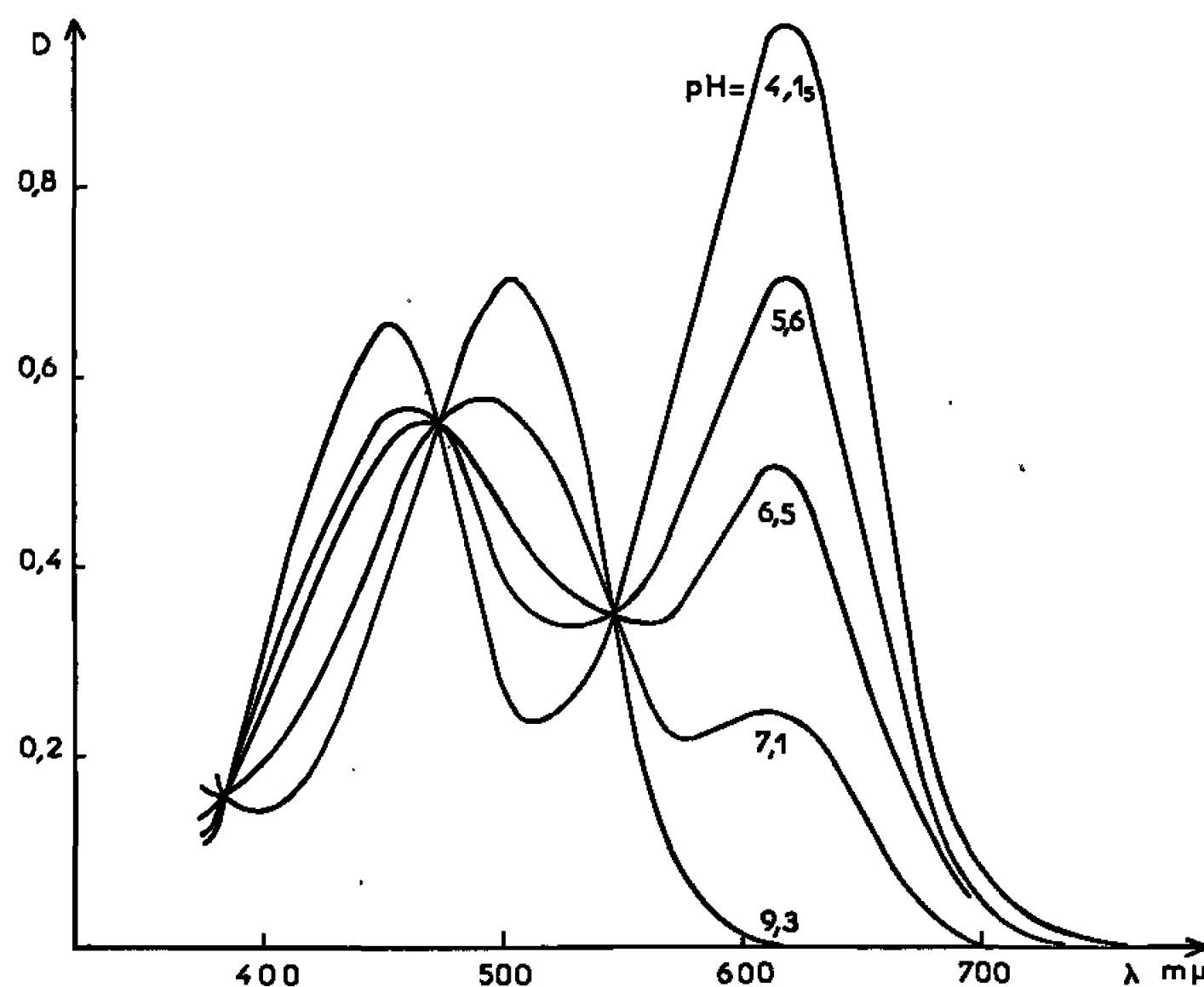
ce qui donne  $pK'_{H_2O} = 8,65$  à force ionique 0,1.



Nous avons ensuite étudié la variation de  $pK'$  en fonction de la force ionique (tableau I).

$\sqrt{\mu}$ .....	0,32	0,28	0,25	0,21	0,15	0,11
Pente de la transformée en un.						
pH/un. log .....	0,83	0,9	0,9	0,93	1,0	0,9
$pK'$ .....	6,63	6,6	6,73	6,9	7,1	7,2

Nous obtenons une variation linéaire d'équation  $pK' = 7,6 - 3,6 \sqrt{\mu}$  alors que l'application de la loi de Debye conduirait à l'équation  $pK' = pK + \sqrt{\mu}$ . On peut penser que cet écart important est dû à la



variation du potentiel de jonction entre l'électrode de référence ( $\mu = 0,1$ ) et la solution ( $0,01 < \mu < 0,1$ ) si bien qu'il n'est pas possible d'obtenir avec précision la constante *vraie* du couple  $DzH_2/DzH^-$  dans le DMF.

Nous avons vérifié ces résultats par spectrophotométrie en mesurant la densité optique  $D$  des solutions à l'aide d'un spectrophotomètre Jean et Constant.

Les solutions de dithizone ne sont stables qu'entre pH 4 et 10.

En présence d'un excès de pipéridine, la forme basique  $DzH^-$  existe seule; les solutions sont stables pendant 6 h au moins, présentent un maximum d'absorption unique à 505 mμ et suivent la loi de Beer. Nous en déduisons le coefficient d'extinction molaire :

$$\varepsilon_{505 \text{ m}\mu} = 25\,000.$$

En milieu peu acide (acide phosphorique), la forme  $DzH_2$  existe seule; les solutions ne sont pas stables plus d'une heure, présentent deux maximums d'absorption à 450 et 620 mμ et suivent la loi de Beer à ces deux longueurs d'onde. Nous en déduisons

$$\varepsilon_{450 \text{ m}\mu} = 21\,500 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{620 \text{ m}\mu} = 32\,000.$$



Nous avons suivi le passage de la forme basique à la forme acide en traçant le faisceau des courbes  $D = f(\lambda)$  à différents pH (*fig. 1*) : la présence de trois points isobestiques (546, 472 et 380 m $\mu$ ) confirme l'existence d'un équilibre en solution entre les formes verte et rouge de la dithizone. Nous avons alors tracé à 620 m $\mu$  la courbe  $D = f(\text{pH})$  à force ionique 0,1 et sa transformée :

$$\log \frac{D_{\max} - D}{D - D_{\min}} = f(\text{pH}).$$

Nous obtenons une droite de pente voisine de l'unité ce qui confirme que la neutralisation de la dithizone s'effectue avec libération d'un seul proton. La valeur de la constante apparente correspond à l'intersection de la transformée avec l'axe des abscisses (<sup>4</sup>), ce qui donne

$$\text{pK}' = 6,45 \pm 0,1,$$

valeur qui concorde, aux erreurs d'expérience près, avec celle obtenue à partir de la courbe de dosage.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) G. DEMANGE-GUÉRIN et J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3277.

(<sup>2</sup>) J. K. GORMAN, *Univ. Mic.*, 58-7254; *Dissert. Abstr.*, 19, 1959, p. 1930.

(<sup>3</sup>) J. DESBARRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2103.

(<sup>4</sup>) J. BADOZ-LAMBLING et G. DEMANGE-GUÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1354.

(Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,  
Institut national des Sciences appliquées,  
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur les chélates du chrome (II) et (III) avec l'acide picolique*. Note de MM. **ROLAND C. MERCIER** et **MICHEL R. PÂRIS**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs, après avoir rappelé les conditions expérimentales de préparation des solutions de chrome (II) et de chrome (III) à partir du métal très pur, ont étudié la formation des chélates de l'acide picolique avec ces ions. Par potentiométrie et par spectrophotométrie ils montrent l'existence, avec le chrome (II), d'un chélate  $\text{CrL}^+$  très stable à l'air, dont la constante de stabilité a pu être déterminée  $\log \beta_1 = 5,96$ . Avec le chrome (III), il se forme en solution l'espèce  $\text{CrL}_2^+$ , dont la constante de stabilité  $\log \beta_2 = 12,22$ . Enfin, les auteurs ont étudié le comportement électrochimique du picolate de chrome (II) : son potentiel d'oxydation n'a pu être déterminé que sur anode de plomb ; il est égal à 1,45 V.

Dans le cadre d'une étude de la chélation des cations de métaux de transition à leurs valences inférieures, nous examinerons, dans la présente Note, les complexes formés par l'acide picolique avec le chrome bi- et tripositif en utilisant des techniques analogues à celles décrites pour le vanadium bi- et tripositif dans une Note précédente (<sup>1</sup>).

*Préparation et dosage des solutions de  $\text{Cr}^{2+}$  et de  $\text{Cr}^{3+}$* . — La dissolution de chrome métallique dans un acide non oxydant est un moyen commode d'obtention de solutions de  $\text{Cr}^{2+}$  (<sup>2</sup>) à condition que le métal soit *très pur*. Ayant constaté qu'un métal électrolytique contenant environ  $1500 \cdot 10^{-6}$  de fer conduisait à un mélange de  $\text{Cr}^{2+}$  et de  $\text{Cr}^{3+}$ , nous avons dû employer un chrome « purissimum » (99,997 %) qui, attaqué à l'abri de l'air par des solutions désaérées d'acides chlorhydrique ou perchlorique, fournit les solutions de  $\text{Cr}^{2+}$  désirées. Contrairement à l'ion  $\text{V}^{2+}$ , l'ion  $\text{Cr}^{2+}$  demeure stable en milieu perchlorique dilué. Les solutions de  $\text{Cr}^{3+}$  étaient obtenues facilement par oxydation des précédentes.

Le cation  $\text{Cr}^{2+}$  se dosait par addition en atmosphère d'azote d'un excès de  $\text{Fe}^{3+}$  et titrage par le bichromate en présence de diphénylamine sulfonate de baryum. Le cation  $\text{Cr}^{3+}$  était dosé par la voie classique (oxydation au persulfate et réduction par un excès de sel ferreux titré en retour par le bichromate).

L'acidité des solutions était connue d'après les quantités de réactifs engagés ou déterminée soit par la méthode de Gran, soit par celle des échangeurs d'ions.

Précisons que toutes nos déterminations ont été effectuées à force ionique 0,5.

*Système acide picolique-chrome (II)*. — L'addition d'acide picolique aux solutions de  $\text{Cr}^{2+}$  forme un complexe soluble jaune clair *particulièrement stable à l'air* à la température ordinaire.

Les courbes potentiométriques de titrage par la soude des solutions précédentes s'interprètent par l'existence de l'espèce  $\text{CrL}^+$  (L désignant le coordinat) ; cette formule a été confirmée par application de la méthode



de Bjerrum (<sup>3</sup>), le nombre de formation tendant rapidement vers la limite  $\bar{n} = 1$  quelles que soient les quantités initiales d'agent chélatant. Enfin, les déterminations du coefficient d'extinction  $\bar{\epsilon}$  au maximum d'absorption du complexe ( $\lambda = 410 \text{ m}\mu$ ) permettent, en portant  $1/\bar{\epsilon}$  en fonction de  $1/L$  selon la méthode de Kortüm (<sup>4</sup>), d'obtenir une droite confirmant la présence de l'espèce  $\text{CrL}^+$  et de calculer sa constante de stabilité  $\beta_1$ . Pour la force ionique 0,5 et la température de 25°C, on a trouvé  $\log \beta_1 = 5,96$ .

*Système acide picolique-chrome (III).* — Le picolate de chrome (III) a été préparé en solution soit en traitant une solution de  $\text{Cr}^{3+}$  par l'acide picolique à chaud (ce complexe, comme la plupart de ceux du chrome (III), ne se formant pratiquement pas à froid); soit en oxydant la solution de picolate de chrome (II) par le peroxyde d'hydrogène ou le persulfate d'ammonium. Dans les deux cas, on obtient une solution rose dont le spectre d'absorption est identique à celui qu'on observe en dissolvant des cristaux de picolate de chrome (III) préparé suivant la méthode de Ley et Ficken (<sup>5</sup>).

Les courbes potentiométriques de titrage par la soude de ces solutions s'interprètent par l'existence de l'espèce  $\text{CrL}_2^+$ . Les déterminations du coefficient d'extinction  $\bar{\epsilon}$  au maximum d'absorption du complexe ( $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ ) permettent, en portant  $1/\bar{\epsilon}$  en fonction de  $1/L$  selon la méthode de Kortüm, d'obtenir une droite confirmant la présence de l'espèce  $\text{CrL}^+$  et de calculer sa constante de stabilité  $\beta_2$ . Pour la force ionique 0,5 et la température de 25°C, on a trouvé  $\log \beta_2 = 12,22$ .

*Étude du pouvoir réducteur du picolate chromeux.* — Les composés chromeux sont des réducteurs puissants et leurs solutions aqueuses ne sont pas stables à l'air à la température ordinaire. Seuls certains complexes tels que l'acétate  $[\text{Cr}(\text{OCOCH}_3)_2]_2, 2\text{H}_2\text{O}$  ou le dichloro-bis-(hydrazine chrome (II)  $[\text{CrCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$  très peu solubles se révèlent stables, à l'état solide, vis-à-vis de l'oxydation. La stabilité du picolate *en solution* apparaît donc comme un phénomène tout à fait remarquable, aucun complexe chromeux soluble possédant une telle résistance à l'oxydation n'ayant été signalé jusqu'à présent. La solution de picolate chromeux reste en effet insensible à l'air et résiste même au passage d'un courant d'oxygène à la température ordinaire; ce n'est qu'en chauffant ou par action d'oxydants tels  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$  qu'on le transforme en picolate chromique.

Afin d'être en mesure d'expliquer la stabilité du picolate de chrome (II) vis-à-vis de l'oxygène, nous avons déterminé son potentiel d'oxydation. A cet effet, nous avons appliqué les méthodes voltamétriques sur différentes électrodes soit par polarographie classique dans un montage à deux électrodes, soit par voltamétrie à trois électrodes sur platine poli et sur oxyde de plomb.

La polarographie limitée très vite par l'oxydation du mercure vers les potentiels légèrement positifs est inopérante en milieu picolique. Sur



électrode de platine poli, avec un montage à trois électrodes il ne se produit aucune vague d'oxydation du picolate de chrome (II) avant le dégagement d'oxygène sur l'électrode, c'est-à-dire à 1,5 V. Avec le picolate de chrome (III), on observe une première vague de réduction correspondant à la réduction de  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{2+}$ , puis une deuxième vague relative à la réduction du proton de l'acide picolique.

Sur anode de plomb recouverte d'oxyde, nous pouvons atteindre des potentiels plus positifs que sur platine, la surtension de l'oxygène étant un peu plus élevée. L'électrode constituée par un barreau de plomb de 4 mm de diamètre est d'abord anodisée pendant une heure à un potentiel tel que la densité de courant soit ajustée à 25 mA/cm<sup>2</sup> <sup>(1)</sup>. Cette anodisation est effectuée en milieu acide sulfurique normal. L'électrode se recouvre assez rapidement d'oxyde de plomb brun.

La courbe d'oxydation de l'électrolyte support ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N-acide picolique  $10^{-2}$ ) montre que la vague de l'oxygène se situe aux environs de 2 V. Le picolate de chrome (II) possède dans ces conditions une vague d'oxydation très distincte située à 1,45 V, et dont la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en chrome (II) initiale. Il existe ensuite un petit palier de diffusion entre 1,65 et 1,75 V; d'ailleurs si l'on se place à ce potentiel (+1,70 V) la solution de picolate de chrome (II) s'oxyde très rapidement en picolate de chrome (III) rose.

(1) R. C. MERCIER et M. R. PÂRIS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3092.

(2) J. M. CRABTREE, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4647.

(3) J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.

(4) G. KORTÜM, *Kolorimetrie, Photométrie und spektrometrie*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen-Heidelberg, 1955, p. 34.

(5) H. LEY et K. FICKEN, *Berichte*, 50, 1917, p. 1123; cf. G. THOMAS, *Thèse*, Lyon, 1960.

(6) R. F. S. GROSS et A. MICKLING, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 325.

(Faculté des Sciences de Lyon,  
Chaire de Chimie minérale,  
48, boulevard du 11 novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Le sulfate basique de chrome*  $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$ . Note (\*) de MM. **ANDRÉ LECERF**, **ANDRÉ BONNIN** et **ANTOINE HARDY**, présentée par M. Paul Pascal.

L'hydrolyse en milieu hydrothermal du sulfate de chrome en solution conduit à un sulfate basique de chrome cristallisé. L'analyse chimique et une étude structurale sur monocristal permettent d'en déterminer la formule :  $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$ . Le nouveau composé présente des écarts à la stœchiométrie par déficit simultané en chrome et en soufre, le nombre total d'atomes d'oxygène restant égal à quatorze; un excès d'hydrogène assure l'équilibre des charges. La symétrie est rhomboédrique, le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  caractérise une phase isotype de l'alunite  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ; les paramètres ont pour valeur dans une maille hexagonale :  $a = 7,239 \text{ \AA}$  et  $c = 17,05 \text{ \AA}$ .

La chimie des sulfates de chrome est très complexe. Les sulfates normaux, de formule globale  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, n\text{-H}_2\text{O}$  sont assez bien connus. Par contre, la question des sulfates basiques de chrome reste très controversée, en dépit d'un grand nombre d'études souvent motivées par les applications en tannerie. Nous citons quelques références parmi les plus récentes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. A notre connaissance, aucun composé défini n'a été obtenu à l'état solide.

Nous avons étudié l'hydrolyse du sulfate de chrome en milieu hydrothermal en vue de préparer des composés cristallisés, les analyses chimique et radiocristallographique permettant alors d'en déterminer la formule.

Une solution de sulfate de chrome normal contenant un atome-gramme de chrome par litre, chauffée à  $300^\circ\text{C}$ , laisse déposer un précipité. Le dépôt commence au bout de trois jours; après une semaine de chauffe, 15 % du chrome se trouvent engagés dans la phase solide.

Un diagramme Debye-Scherrer effectué après broyage montre que le produit obtenu, qui est bien cristallisé, présente une grande analogie avec un minéral naturel, l'alunite  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (<sup>4</sup>).

La très grande inertie chimique du composé a nécessité la mise au point d'une méthode d'analyse appropriée. L'analogie structurale avec l'alunite nous a incités, d'autre part, à vérifier l'absence d'alcalins.

La composition du solide est pratiquement constante d'une expérience à l'autre dans les conditions opératoires définies plus haut. Elle varie, par contre, lorsque la composition de la solution de départ est modifiée.

Comme critère de composition de la solution initiale, nous avons choisi le rapport moléculaire  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+} = K$ , la teneur en chrome restant toujours voisine d'un atome-gramme par litre. La composition de la solution évolue au fur et à mesure du dépôt de la phase solide, les expériences ont été arrêtées lorsque 25 % environ du chrome présent s'étaient déposés.

Une solution de sulfate de chrome normal correspond à  $K = 1,5$ . Pour augmenter la valeur de  $K$  il suffit d'ajouter de l'acide sulfurique. Les valeurs de  $K$  inférieures à 1,5 ont été réalisées en dissolvant de l'hydroxyde de chrome fraîchement précipité dans la solution de sulfate; la dissolution

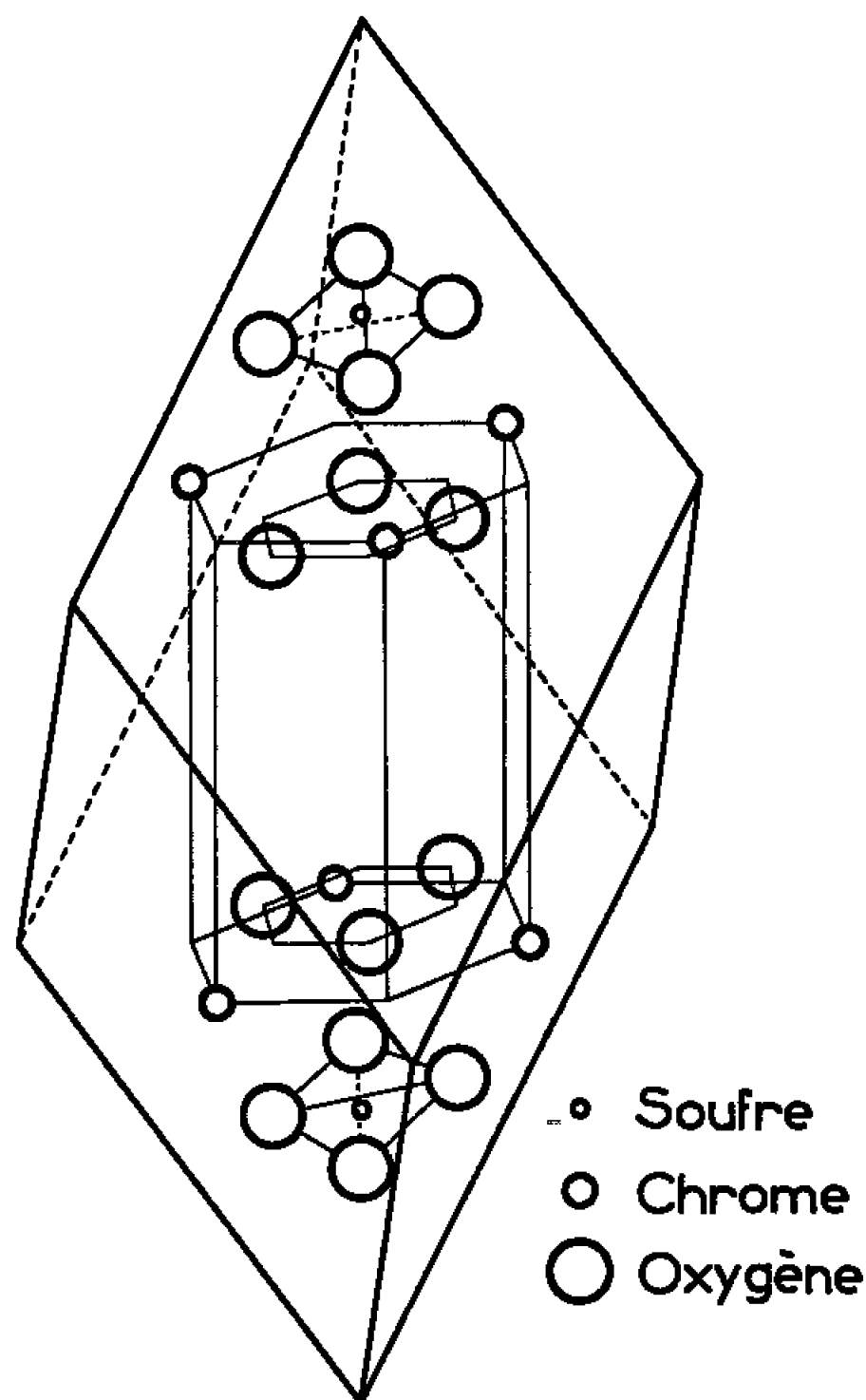


est lente même à chaud. La solution la plus riche en chrome que nous ayons obtenue et qui ne dépose pas d'hydroxyde à 25°C correspond à  $K = 0,9$ .

Pour  $K \geq 2$ , le précipité n'apparaît plus.

Pour  $2 > K \geq 1,1$ , la composition du précipité ne varie pas sensiblement. Pour  $K = 1,1$ , les teneurs en chrome et en sulfate et la densité de la phase obtenue sont les suivantes :

Cr % : 31,63; SO<sub>4</sub> % : 40,51;  $d = 2,72$ .



Pour  $1,1 > K > 0,9$ , le précipité obtenu est d'autant plus riche en chrome que la solution de départ l'est elle-même, les diagrammes X indiquant dans tous les cas la présence d'une phase unique. Pour  $K = 0,9$  :

Cr % : 33,66; SO<sub>4</sub> % : 37,19;  $d = 2,80$ .

Les monocristaux préparés à partir de la solution relative à  $K = 1,1$  ont été utilisés pour l'étude structurale. Ces cristaux se présentent sous forme de rhomboèdres transparents faiblement colorés en vert, leur dureté est faible.

La symétrie est rhomboédrique, le groupe d'espace  $R\bar{3}m(C_{3v}^5)$  est celui de l'alunite. Les paramètres ont pour valeur dans une maille hexagonale :

$$a = 7,239 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad c = 17,05 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

soit un rapport  $c/a$  :

$$\frac{c}{a} = 2,355$$



Le dépouillement du diagramme de poudre est donné dans le tableau I.

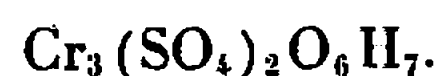
TABLEAU I.

*Rayonnement  $K\alpha_1$  du chrome. Intensités mesurées au densitomètre.*  
Pas de corrections d'absorption.

$h$	$k$	$l$	$d$ obs.	I obs.	$h$	$k$	$l$	$d$ obs.	I obs.
1	0	1	5,82	8	2	2	6	1,5238	18
0	0	3	5,60	12	0	2	10	1,4949	31
0	1	2	4,99	50	4	0	4	1,4687	6
1	1	0	3,591	6	3	2	1	1,4313	1
1	0	4	3,497	2	0	4	5	1,4227	6
0	2	1	3,068	100	2	3	2	1,4168	17
1	1	3	3,033		3	0	9	1,4027	4
0	1	5	2,978	7	2	0	11	1,3881	7
2	0	2	2,923	3	4	1	0	1,3673	< 1
0	0	6	2,823	7	3	2	4	1,3604	< 1
0	2	4	2,511	8	4	1	3	1,3295	23
1	2	2	2,261	25	4	0	7	1,3178	7
0	3	3	1,955	28	2	2	9	1,3081	13
0	2	7	1,918	80	1	0	13	1,2830	< 1
0	0	9	1,888	6	5	0	2	1,2385	31
2	2	0	1,804	28	3	2	7		
2	0	8	1,758	3	1	3	10	1,2175	8
2	2	3	1,721	4	3	3	0	1,2067	18
3	1	2	1,700	10	2	4	1	1,1824	50
1	3	4	1,6085	6	3	3	3	1,1804	
1	2	8	1,5819	9	3	0	12	1,1753	19
4	0	1	1,5577	6	5	0	5		
3	1	5	1,5469	4	4	0	10	1,1542	60
0	4	2	1,5380	6					

La structure (*figure*) est analogue à celle de l'alunite (\*). La maille simple est un rhomboèdre allongé selon l'axe ternaire, le centre de chacune des six faces est occupé par un atome de chrome. Six atomes d'oxygène sont placés en quinconce de part et d'autre de chacun des deux plans formés par les atomes de chrome perpendiculairement à l'axe ternaire. Trois de ces atomes d'oxygène constituent l'une des faces d'un tétraèdre  $SO_4^{2-}$ ; les trois autres forment l'une des bases d'un antiprisme trigonal dont le centre correspond à la position de l'atome de potassium dans l'alunite; cette position est inoccupée dans le sulfate basique de chrome.

La maille de composition stœchiométrique renferme trois atomes de chrome, deux de soufre et quatorze d'oxygène; il faut donc sept atomes d'hydrogène pour assurer l'équilibre des charges. La formule idéale du composé est donc :





Nous avons déterminé les formules, correspondant aux deux compositions limites obtenues à partir des données analytiques, des paramètres et de la densité :

$$\begin{aligned} K = 1,1 : & \text{Cr}_{2,57}(\text{SO}_4)_{1,78}\text{O}_{6,76}\text{H}_{9,38} & (n = 13,9), \\ K = 0,9 : & \text{Cr}_{2,81}(\text{SO}_4)_{1,68}\text{O}_{7,35}\text{H}_{9,07} & (n = 14,1), \end{aligned}$$

où nous appelons  $n$  le nombre total d'oxygènes calculé à partir des données expérimentales.

Par rapport à la formule stœchiométrique, le sulfate basique présente donc un déficit simultané en chrome et en soufre; le nombre total d'atomes d'oxygène dans la maille restant égal à quatorze à la précision des mesures près. Ce double déficit implique la présence d'un excès d'hydrogène destiné à maintenir l'équilibre des charges et la cohésion de la maille.

Les défauts cationiques sont fréquents dans les sels basiques, par contre le déficit en soufre est *a priori* plus surprenant, les groupements sulfate étant parfaitement individualisés dans le réseau cristallin; le tétraèdre formé par les quatre oxygènes est conservé, vraisemblablement sous forme de groupements  $(\text{H}_4\text{O}_4)^{2-}$ . Il est intéressant de signaler à ce propos que, dans la structure grenat du grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , les groupements  $\text{SiO}_4^{4-}$  peuvent être remplacés progressivement par des entités tétraédriques de même charge et de formule  $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ ; les composés  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  et  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$  sont isomorphes <sup>(6)</sup>.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) K. H. GUSTAVSON, *Union internationale des chimistes des industries du cuir, Congrès international*, 1, 1949, p. 21-45.

(<sup>2</sup>) E. MITCHELL, *Soc. Leather Trades chem.*, 35, 1951, p. 399-411.

(<sup>3</sup>) H. ENDMANN, *Angew. Chem.*, 64, n° 18, 1952, p. 500-510.

(<sup>4</sup>) PABST, *Amer. Min.*, 32, 1947, p. 28-30.

(<sup>5</sup>) RONG WANG, W. BRADLEY et H. STEINFINK, *Acta Cryst.*, 18, n° 2, 1965, p. 249-252.

(<sup>6</sup>) E. FLINT, H. MC MURDIE et L. WELLS, *J. Press. U. S. Bur. Standards*, 26, 1941, p. 13-33.

(Service de Chimie minérale  
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de quelques catalyseurs mixtes d'hydrogénation en phase liquide.* Note (\*) de MM. JEAN-MICHEL FRENIAL, RAYMOND THUAIRE et CLAUDE CHAMPREDON, présentée par M. Georges Chaudron.

A la suite des travaux de R. Truffault (1) et C. Nickels (2), nous avons étudié les catalyseurs mixtes Ni-Mn, Ni-W et Ni-Zn dans le but de comparer leurs activités et de déterminer les méthodes de préparation qui permettent d'obtenir les échantillons les plus intéressants du point de vue pratique.

Nos catalyseurs ont été obtenus en réduisant les oxydes mixtes par l'hydrogène à des températures comprises entre 200 et 550°C. Toutes les manipulations ultérieures ont été effectuées dans ce même gaz. Nous avons préalablement procédé à l'étude de la réduction des oxydes mixtes afin de relier pour chaque température la composition et le temps.

Les oxydes mixtes ont été préparés par calcination modérée des mélanges des nitrates des métaux correspondants, sauf dans le cas du catalyseur Ni-W où nous sommes partis directement de  $\text{WO}_3$ . En fin d'opération nous avons obtenu les mélanges  $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-WO}_3$  [(3), (4), (5)] et  $\text{NiO-ZnO}$ . Nous avons contrôlé nos oxydes mixtes avant et après la réduction par spectrographie de rayons X afin de déterminer dans chaque cas la nature des substances en présence.

Nous avons étudié nos échantillons en réalisant l'hydrogénation de 5 cm<sup>3</sup> de cyclohexène en solution dans 50 cm<sup>3</sup> de cyclohexane à la température ordinaire et sous pression atmosphérique en utilisant une quantité de catalyseur correspondant à 3 g d'éléments métalliques. Nous avons été conduits à définir l'activité comme étant la vitesse moyenne exprimée en centimètres cubes par heure de la fixation de l'hydrogène sur le cyclohexène. Nous avons entrepris, en effectuant de très nombreux essais, une étude systématique de l'influence de la teneur en promoteur, de la température de réduction et dans certains cas de la durée de la réduction.

Pour des teneurs en manganèse comprises entre 20 et 80 % nous avons toujours obtenu de bons catalyseurs; de même, si l'on fait varier les températures de réduction de 320 à 430°C l'activité reste excellente. Par exemple, l'activité du catalyseur renfermant 50 % de manganèse reste toujours supérieure à 2 300 cm<sup>3</sup>/h dans l'intervalle de température cité. Contrairement aux catalyseurs à forte teneur en nickel, très sensibles aux hautes températures de réduction, les mélanges riches en manganèse sont doués d'une excellente stabilité thermique. La meilleure activité a été obtenue avec un échantillon renfermant 50 % de manganèse et réduit à 380°C, elle est alors de 2 630 cm<sup>3</sup>/h. Les catalyseurs Ni-Mn sont donc doués d'une forte activité et d'une grande souplesse d'utilisation.

L'activité des catalyseurs Ni-W présente un maximum pour des teneurs en promoteur de l'ordre de 3 %, puis chute brusquement au-delà



de 5 %. L'addition de  $\text{WO}_3$  se traduit par une nette insensibilisation du catalyseur aux hautes températures de réduction. Ainsi l'activité du catalyseur  $\text{Ni}_{0.7}\text{W}_3$  réduit à  $320^\circ\text{C}$  est de  $2\,580\text{ cm}^3/\text{h}$ , alors qu'elle est encore de  $1\,800\text{ cm}^3/\text{h}$  après une réduction à  $400^\circ\text{C}$ . La meilleure activité a été obtenue avec l'échantillon  $\text{Ni}_{0.8}\text{W}_2$  réduit à  $200^\circ\text{C}$ ; elle est de  $2\,980\text{ cm}^3/\text{h}$ .

Bien que peu actifs, les catalyseurs Ni-Zn ont été très étudiés [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)]. Du zinc métallique apparaît lors de la réduction, ce qui entraîne une chute très rapide de l'activité. La composition correspondant à une teneur de 30 % en zinc est très défavorable à l'hydrogénation alors que les mélanges renfermant 5 et 50 % de zinc sont doués d'une bien meilleure activité :  $2\,375$  et  $2\,220\text{ cm}^3/\text{h}$ . Ici encore la stabilité thermique augmente avec la teneur en zinc, par contre le temps de réduction ne doit pas dépasser une valeur bien déterminée pour chaque composition et pour chaque température, car l'accumulation de zinc métallique se traduit par un empoisonnement des catalyseurs rendant leur utilisation délicate.

*En conclusion*, ces trois catalyseurs sont actifs et dans tous les cas l'addition d'un oxyde d'un métal étranger augmente la stabilité aux hautes températures de réduction. Cependant, si l'on se réfère à l'activité du nickel pur dans ces mêmes conditions ( $2\,560\text{ cm}^3/\text{h}$ ), on peut dire que seuls le manganèse et surtout le tungstène sont des promoteurs alors que le zinc se comporte comme un inhibiteur.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) R. TRUFFAULT, *Thèse*, Strasbourg, 1933.

(<sup>2</sup>) C. NIKELS, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1960.

(<sup>3</sup>) G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1050.

(<sup>4</sup>) O. GLEMSE et H. SAUER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1943, p. 144-252.

(<sup>5</sup>) L. C. DUFOUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1263.

(<sup>6</sup>) D. V. SOKOL'SKII et N. M. POPOVA, *Akad. Nauk. Kazakh. S. S. S. R.*, 7, 1961, p. 26-32.

(<sup>7</sup>) D. V. SOKOL'SKII et N. M. POPOVA, *Akad. Nauk. Kazakh. S. S. S. R.*, 5, 1959, p. 15-19.

(<sup>8</sup>) H. FUHRMAN et H. DREYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 324, (3-4), 1963, p. 146-156.

(Laboratoire de Chimie organique II,  
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le comportement du cuivre au cours de l'oxydation d'alliages zirconium-cuivre sous gaz carbonique.* Note (\*) de MM. JEAN-PAUL GUERLET et PIERRE LEHR, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation des alliages zirconium-cuivre consiste en une oxydation sélective du zirconium, le cuivre étant englobé à l'état métallique dans la couche de zircone monoclinique.

La structure des alliages zirconium-cuivre, à faibles teneurs en cuivre, comprises entre 0,5 et 2,5 % en poids, correspond, après un recuit à 800°C, à une dispersion de fins globules du composé  $Zr_2Cu$  au sein d'une matrice

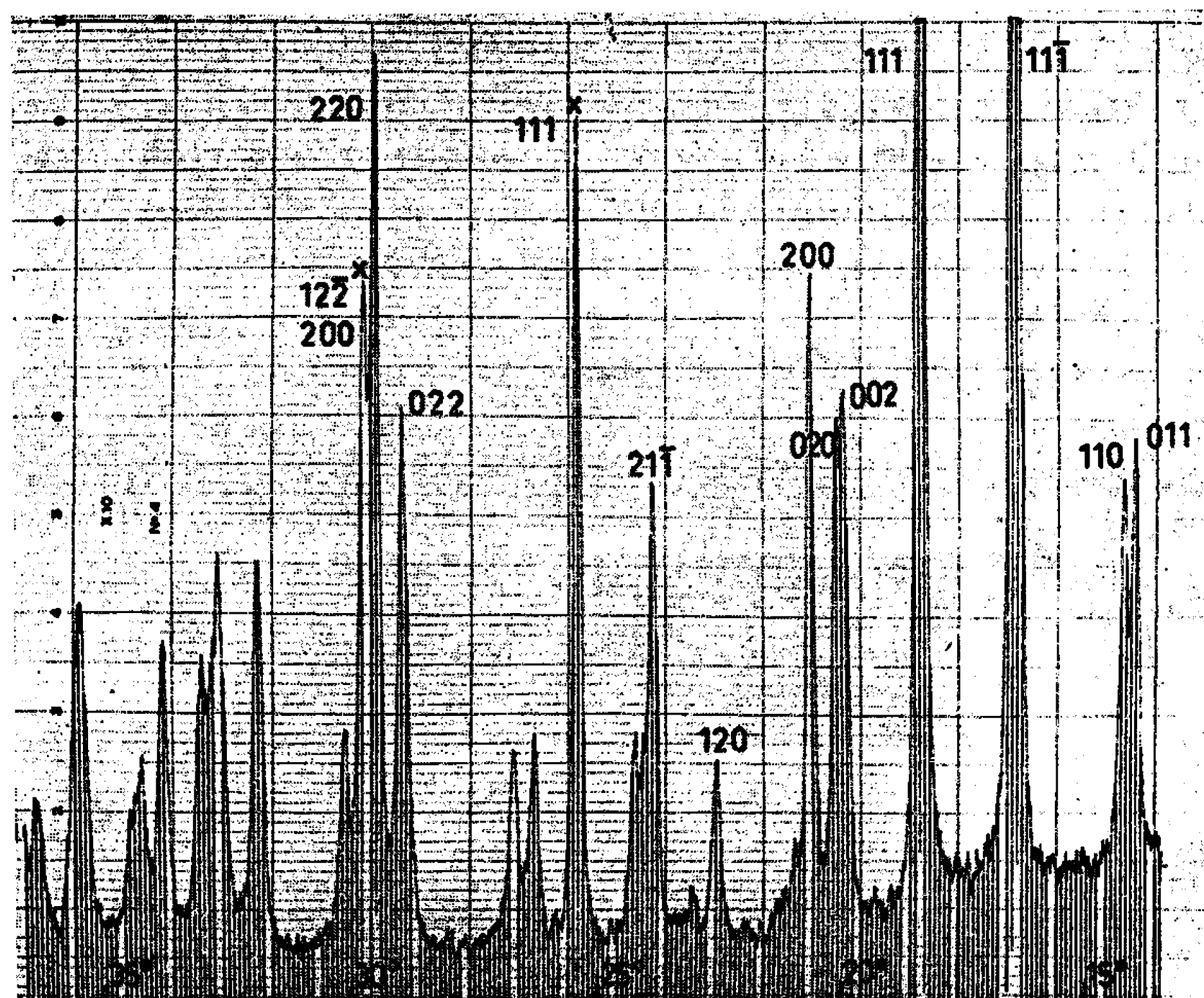


Fig. 1. — Diagramme de diffraction X de la couche d'oxyde (rayonnement monochromatique  $CoK_{\alpha}$ ).

Les interférences dues au cuivre sont marquées d'une croix.

de zirconium  $\alpha$  très peu concentrée en cuivre. La limite de solubilité de cet élément dans le zirconium  $\alpha$  est en effet de 0,2 % en poids à 822°C (<sup>1</sup>).

Au cours de l'oxydation de tels alliages sous circulation de gaz carbonique, il se forme une couche superficielle d'oxyde constituée de zircone monoclinique. Simultanément, une dissolution d'oxygène s'effectue dans le métal sous-jacent et conduit à la création d'une zone enrichie en oxygène dont la concentration décroît régulièrement, lorsque la distance à l'inter-



face métal-oxyde croît <sup>(2)</sup>. Comme dans le cas de l'oxydation du zirconium non allié <sup>(3)</sup>, sous circulation de gaz carbonique, la réaction principale peut s'écrire



L'interprétation des cinétiques d'oxydation des alliages Zr-Cu, nécessite une connaissance précise du comportement de l'élément alliant, au cours de l'oxydation. Dans ce but, nous avons soumis à des essais d'oxydation prolongés à 800°C, sous gaz carbonique, des échantillons d'un alliage de

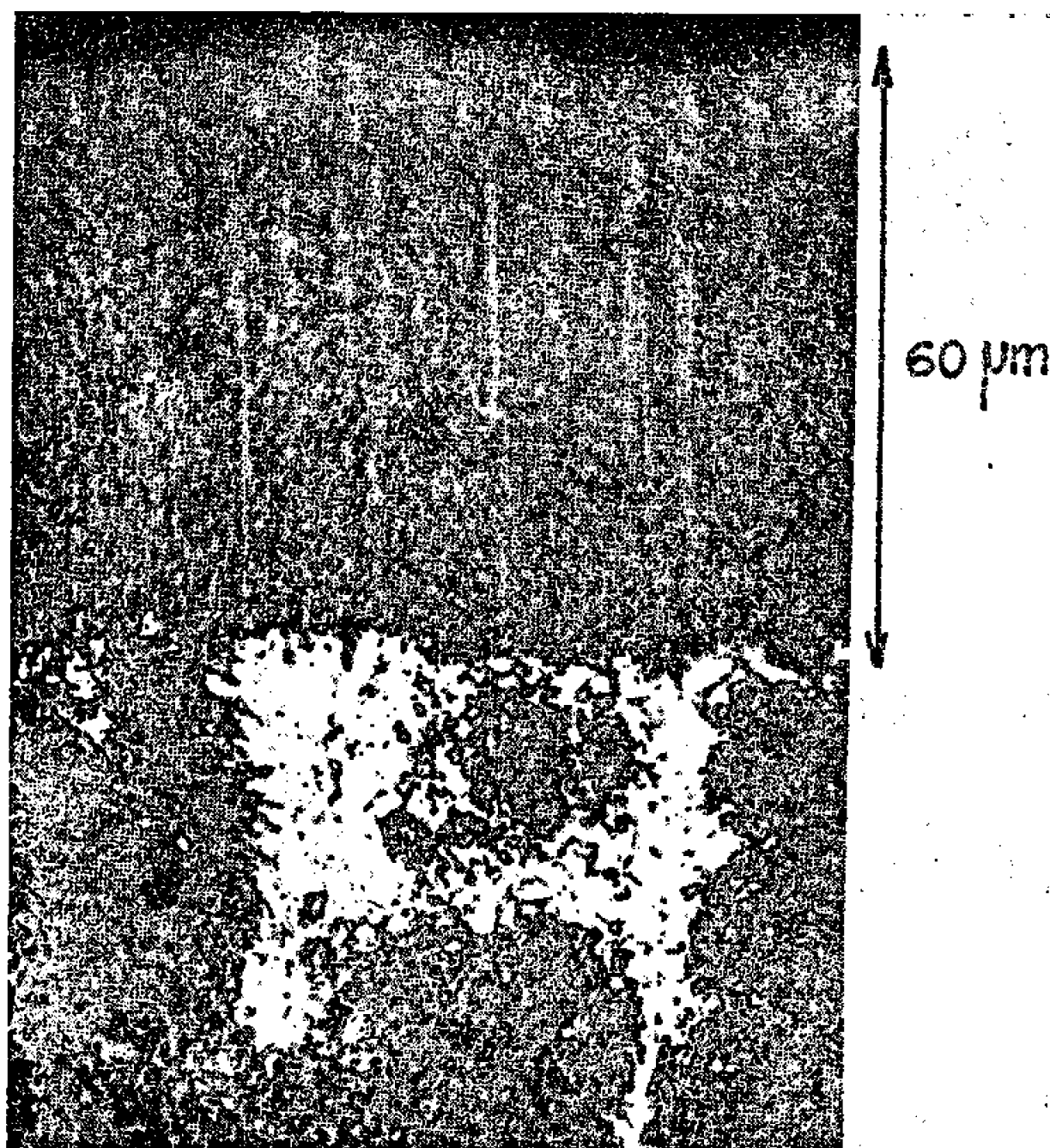


Fig. 2. — Structure de la couche externe de l'oxyde.

zirconium à 15 % en poids de cuivre. Cette concentration élevée permet d'amplifier les phénomènes qui, dans le cas d'alliages plus dilués, seraient pratiquement indétectables.

La structure de cet alliage est constituée de deux phases, le composé intermétallique  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  et la phase zirconium  $\alpha$ , dans les proportions respectives 58 et 42 % en poids. Un tel alliage présente une très mauvaise tenue à l'oxydation : après maintien de 360 h à 800°C, sous circulation de gaz carbonique, la couche d'oxyde formée (*fig. 2 et 3*) atteint l'épaisseur notable de 2 000  $\mu$ .

L'analyse par diffraction X de cette couche, effectuée sur des prélèvements successifs faits à différentes profondeurs, révèle la présence des interférences de la zircone monoclinique, auxquelles se superposent celles du cuivre (structure cubique à faces centrées) (*fig. 1*). Ainsi, au cours



de l'oxydation, le cuivre passe dans la couche d'oxyde à l'état métallique, fait confirmé en outre par l'absence des raies de diffraction des oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou  $\text{CuO}$ .

L'examen micrographique des couches d'oxydes sur des coupes métallographiques perpendiculaires à l'interface métal-oxyde, fournit les informations suivantes :

— Le cuivre à l'état métallique, apparaissant comme une phase plus claire se détachant sur le fond sombre de l'oxyde, se présente sous forme

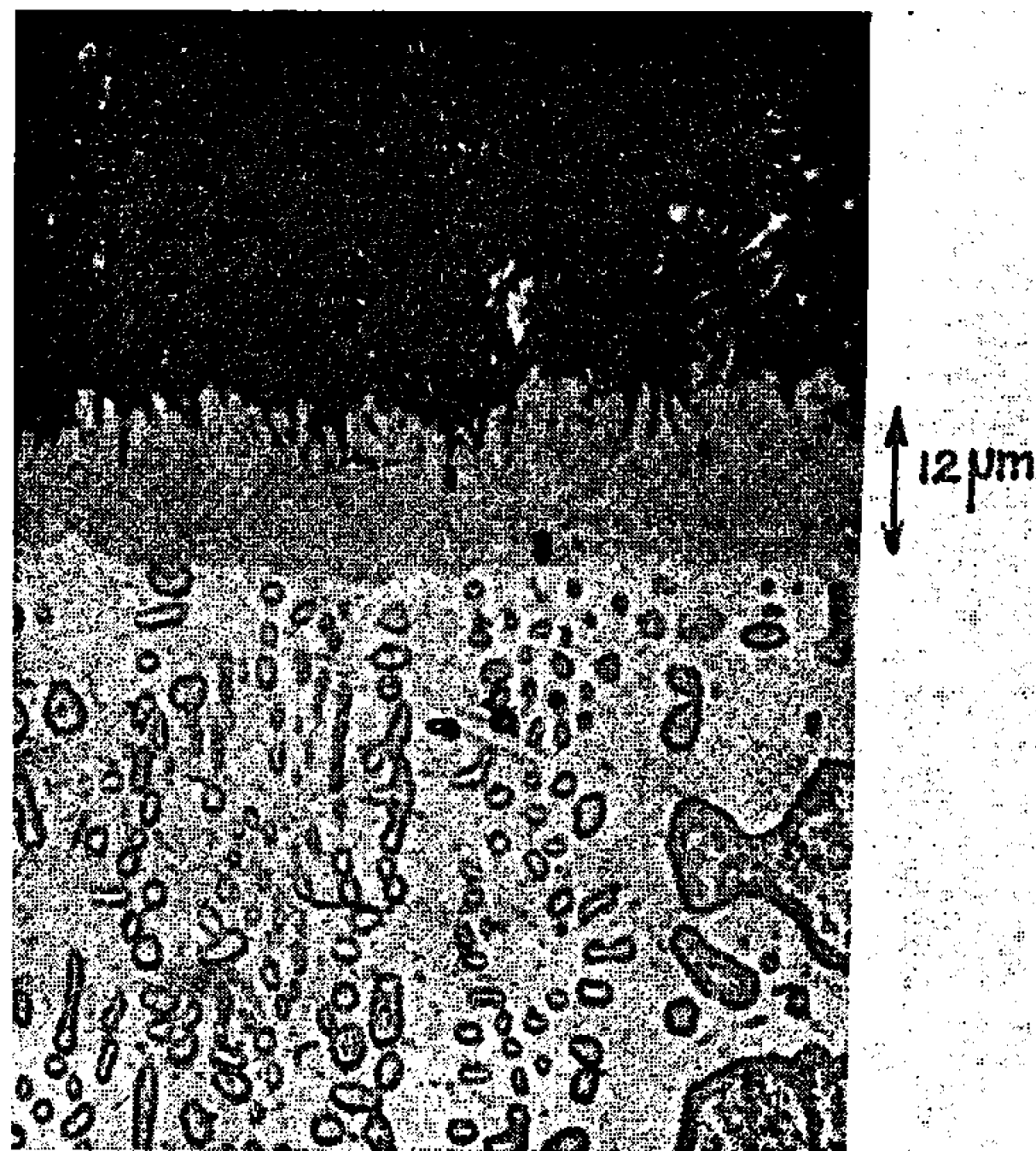


Fig. 3. — Structure de l'interface métal-oxyde.

de filets ou d'amas allongés dans la direction de croissance du film de zircon ou de particules finement dispersées (*fig. 2*). Une zone d'environ  $60\ \mu$  d'épaisseur située au voisinage de l'interface oxyde-gaz est exempte d'amas importants de cuivre. Cette zone, pauvre en cuivre, correspond à la zircone formée au début de l'oxydation, puisque l'oxyde se développe à partir de l'interface métal-oxyde, par réaction entre le zirconium et l'oxygène ayant diffusé à travers l'oxyde. Ce fait indique donc que l'élément alliant n'est englobé dans la phase zircone, qu'après une certaine durée d'oxydation durant laquelle le cuivre se concentre dans l'alliage au voisinage de l'interface métal-oxyde. Cette observation est confirmée par l'existence au sein de l'alliage, à l'interface métal-oxyde d'une zone d'environ  $12\ \mu$  d'épaisseur, correspondant à une région fortement enrichie en cuivre, comme l'indiquent des examens à la microsonde électronique.

La teneur en cuivre, variable au sein de cette zone, indique qu'il ne s'agit pas d'un composé défini, mais vraisemblablement de plusieurs



constituants intermétalliques. L'interface de séparation entre cette zone enrichie et l'alliage sous-jacent, est sensiblement régulier, alors que l'interface entre cette zone et l'oxyde présente un contour très découpé, témoignant de pénétrations locales et profondes de l'oxyde.

Les conclusions suivantes peuvent donc être tirées de cette étude :

Au cours de l'oxydation sous gaz carbonique des alliages Zr-Cu, se produit une oxydation sélective du zirconium. L'appauvrissement de l'alliage en cet élément conduit à la création, à l'interface métal-oxyde, d'une zone très enrichie en cuivre.

La croissance du film de zircone se fait au détriment de cette zone par oxydation localisée et pénétrante. Il en résulte la formation d'îlots qui s'appauvrissent progressivement en zirconium par suite de l'oxydation préférentielle de cet élément.

L'interface de croissance du film d'oxyde, laisse derrière lui, au cours de son déplacement, des îlots constitués finalement de cuivre à l'état métallique.

Du point de vue thermodynamique, la valeur du potentiel chimique de l'oxygène au sein de l'oxyde est imposée par la composition de la zircone, dont la concentration en oxygène décroît régulièrement en fonction de la distance à l'interface oxyde-gaz. La valeur de l'activité de l'oxygène est ainsi maintenue, en tous points, à une valeur très faible <sup>(\*)</sup>, nettement inférieure aux valeurs critiques correspondant aux équilibres Cu-Cu<sub>2</sub>O ou Cu-CuO. En conséquence, le cuivre ne peut exister à l'état d'oxyde cuivreux ou cuivrique au sein de la zircone.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> C. E. LUNDIN, D. J. Mc PHERSON et M. HANSEN, *J. Metals*, 5, 1953, p. 273.

<sup>(2)</sup> J. P. GUERLET, J. DEBUIGNE et P. LEHR, (*Oxydation du zirconium et de certains de ses alliages sous gaz carbonique* 9<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, C. E. N., Saclay, 1965).

<sup>(3)</sup> J. P. GUERLET et P. LEHR, *Mém. Se. Rev. Mét.*, 62, 1965, p. 152.

<sup>(4)</sup> Selon S. ARONSON, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 312; la pression d'oxygène en équilibre avec de la zircone stœchiométrique est en effet de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-13}$  atm à 1100°C.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres ultraviolets des anilines et des ions aniliniums substitués*. Note (\*) de Mmes ANNICK DE COURVILLE et LILIANE KERISIT, présentée par M. Paul Pascal.

Mesure des  $\lambda_{\max}$  et  $\varepsilon_{\max}$  des anilines substituées et des ions aniliniums correspondants en solution aqueuse. Les déplacements de  $\lambda_{\max}$  et les variations de  $\varepsilon_{\max}$  relatifs aux composés ortho ne sont pas conformes aux règles habituelles de l'inhibition stérique de résonance.

Dans le cadre d'une étude plus générale sur les relations entre les propriétés physiques des anilines substituées, nous avons enregistré les spectres ultraviolets de ces composés et des ions aniliniums correspondants, la littérature offrant peu de documents sur ces derniers et sur les  $\varepsilon_{\max}$  des anilines.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 2, à la température de 25°C ( $\pm 0,2$ ), en solution aqueuse ou à 1 % d'éthanol. La loi de Beer est vérifiée pour les concentrations choisies. Pour les anilines, le pH de la solution est 9,20 (borax de force ionique 0,02), sauf pour les aminophénols (ortho et méta, pH 7,30; para, pH 8,40), afin d'éviter l'ionisation du groupe OH. Pour les ions aniliniums, le solvant est HCl 2 N, sauf pour les composés nitrés, pour lesquels il est nécessaire d'utiliser HCl 5 N.

Dans le tableau joint, sauf indication contraire, les bandes examinées sont toujours les bandes B. Pour les ions aniliniums, l'aspect caractéristique de la bande B du benzène est d'ailleurs facilement reconnaissable; la bande B est noyée dans la bande K pour les ions nitrés; pour les ions iodés, elle est noyée dans la bande à 226 m $\mu$  de l'iodobenzène (<sup>4</sup>). Pour les amines, la nature de la bande est déterminée par la région de  $\lambda_{\max}$  et par la valeur de  $\varepsilon_{\max}$ , les bandes K étant beaucoup plus intenses que les bandes B; lorsque celles-ci existent, la bande K est facilement reconnaissable à une longueur d'onde plus courte.

Par comparaison avec les  $\lambda_{\max}$  et  $\varepsilon_{\max}$  des benzènes monosubstitués correspondants (<sup>4</sup>), les conclusions essentielles sont les suivantes :

1° Le groupe  $-\text{NH}_3^+$  est sans influence notable sur  $\lambda_{\max}$  et modifie peu  $\varepsilon_{\max}$ . L'ordre des  $\varepsilon_{\max}$  est  $\varepsilon_{\text{ortho}} < \varepsilon_{\text{méta}}$  pour les substituants peu conjugués;  $\varepsilon_{\text{ortho}} > \varepsilon_{\text{méta}}$  pour les substituants très conjugués, quels que soient leur affinité et leur encombrement stérique.

2° Pour les anilines, les deux groupes  $-\text{NH}_2$  et substituant s'influencent mutuellement, même en position méta; ils contrarient leurs effets sur  $\lambda_{\max}$  si le substituant est donneur; ils exaltent leurs effets si le substituant est accepteur (<sup>4</sup>). Pour un substituant donneur, l'ordre est  $\lambda_{\text{ortho}} = \lambda_{\text{méta}} < \lambda_{\text{para}}$ ; pour un substituant accepteur,  $\lambda_{\text{ortho}} > \lambda_{\text{méta}}$  (la bande B est masquée en para).



TABLEAU I.

(Le groupe  $\text{—NH}_2$  ou  $\text{—NH}_3^+$  est toujours en position — 1.)

Anilines.								
Substituants.	C (moles.l <sup>-1</sup> ).	Nos mesures		Littérature		Ions aniliniums		$\lambda$ isob.
		$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ ).	$\epsilon_{\text{max}}$ .	$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ ).	$\epsilon_{\text{max}}$ .	$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ ).	$\epsilon_{\text{max}}$ .	
H.....	5.10 <sup>-4</sup>	280	1 440	280 (a)	1 480	253	170	—
Cl-2.....	4 »	286	2 100	285 (b)	—	262	225	—
Cl-3.....	4 »	286	1 630	287 (b)	—	264	250	—
Cl-4.....	4 »	290	1 390	290 (c)	1 500	264	200	—
Br-2.....	3 »	287	2 230	287 (b)	—	262	230	—
Br-3.....	3 »	286	1 830	286 (b)	—	265	265	—
Br-4.....	3 »	291	1 420	291 (b)	—	265	260	—
I-2.....	3 »	289	2 410	290 (b)	—	—	—	—
I-3.....	4 »	289	2 120	290 (b)	—	—	—	—
I-4.....	5 »	287	1 490	290 (b)	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> -2.....	5 »	280	1 700	280 (a)	1 740	259	260	—
CH <sub>3</sub> -3.....	5 »	283	1 440	281,5 (a)	1 440	260	320	—
CH <sub>3</sub> -4.....	5 »	287	1 340	288 (a)	1 410	261	200	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -2.....	4 »	280	1 800	—	—	259	250	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4.....	4 »	285	1 450	—	—	259	250	—
li-Cl-2.3.....	3 »	291	2 280	—	—	268	300	—
li-Cl-2.4.....	4 »	296	2 160	—	—	268	300	—
li-Cl-3.4.....	4 »	296	1 720	—	—	270	325	—
li-Cl-3.5.....	4 »	293	1 750	—	—	270	350	—
li-Br-2.4.....	3 »	299	2 200	—	—	272	315	—
li-Br-2.5.....	2 »	295	3 050	—	—	272	400	—
CH <sub>3</sub> -2; Br-4.....	4 »	290	1 800	292,5 (a)	1 750	267	300	—
CH <sub>3</sub> -3; Br-4.....	5 »	290	1 440	—	—	266	400	—
li-CH <sub>3</sub> -2.4.....	4 »	286	1 920	—	—	262	285	—
li-CH <sub>3</sub> -2.6.....	4 »	280	1 770	280,5 (a)	3 700	262	400	—
F-2.....	4 »	277	1 650	277 (b)	—	259	800	260
F-3.....	5 »	278	1 530	278 (b)	—	259	820	260
F-4.....	5 »	287	1 770	287 (b)	—	260	610	262
OCH <sub>3</sub> -2.....	2.10 <sup>-4</sup>	282	2 500	282 (b)	—	268	2 050	273
OCH <sub>3</sub> -3.....	2 »	282	1 900	283 (b)	—	269	1 850	274
OCH <sub>3</sub> -4.....	3 »	295	2 130	295 (b)	—	270	1 370	277
OH-2.....	3 »	282	2 700	—	—	270	2 000	273
OH-3.....	3 »	281	1 970	—	—	270	1 900	275
OH-4.....	3 »	297	2 130	285 (a)	1 950	272	1 430	280
Cl-3; F-4.....	3 »	293	2 360	—	—	265	900	269
OCH <sub>3</sub> -2; Cl-5.....	2 »	291	3 400	—	—	278	2 050	279
CN-2.....	2 »	315	3 750	—	—	271	1 150	282
CN-3.....	4 »	308	2 710	—	—	271	850	280
CN-4.....	4.10 <sup>-5</sup>	270 (K)	18 250	270 (d)	—	271	1 000	237
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -2.....	2.10 <sup>-4</sup>	327	4 150	—	—	273	1 050	285
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -3.....	3 »	312	1 900	—	—	272	900	282
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -4.....	3.10 <sup>-5</sup>	284 (K)	17 670	—	—	270	1 000	245
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -2.....	2.10 <sup>-4</sup>	327	3 950	—	—	272	1 100	283
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4.....	3.10 <sup>-5</sup>	284 (K)	17 170	—	—	271	1 050	244
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -4; CH <sub>3</sub> -3.....	4 »	281 (K)	15 250	—	—	270	1 300	243
NO <sub>2</sub> -2.....	2.10 <sup>-4</sup>	410	4 500	418 (b)	—	266 (K)	7 250	—
NO <sub>2</sub> -3.....	3,6 »	359	1 430	360 (b)	—	258 (K)	7 690	—
NO <sub>2</sub> -4.....	7.10 <sup>-5</sup>	379 (K)	12 860	380 (a)	13 600	255 (K)	8 070	295
NO <sub>2</sub> -2; Cl-4.....	2.10 <sup>-4</sup>	421	4 600	—	—	262 (K)	5 500	337
NO <sub>2</sub> -3; F-4.....	4 »	357	1 700	—	—	250 (K)	6 750	314
NO <sub>2</sub> -4; CH <sub>3</sub> -2.....	5,4.10 <sup>-5</sup>	384 (K)	12 650	385 (a)	6 050	262 (K)	7 940	302
di-NO <sub>2</sub> -3.5.....	4.10 <sup>-4</sup>	376	1 930	—	—	232 (E)	16 850	308

(a) Réf. (1). — (b) Réf. (2). — (c) Réf. (3). — (d) Réf. (4).



La présence de  $\text{—NH}_2$  accroît les  $\varepsilon_{\text{max}}$  des benzènes monosubstitués correspondants. L'ordre est  $\varepsilon_{\text{méta}} > \varepsilon_{\text{para}}$ , sauf pour les substituants fortement donneurs (dont F). Enfin l'ordre  $\varepsilon_{\text{ortho}} > \varepsilon_{\text{méta}}$  est systématique.

Une étude détaillée des résultats montre que ni  $\lambda_{\text{max}}$  ni  $\varepsilon_{\text{max}}$  des composés ortho ne paraissent susceptibles de caractériser de façon certaine les phénomènes de chélation ou d'encombrement stérique.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) M. GILLOIS et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 112.

(<sup>2</sup>) A. I. BIGGS et R. A. ROBINSON, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 388.

(<sup>3</sup>) A. E. GILLAM et E. S. STERN, *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, Edward Arnold, Londres, 1960.

(<sup>4</sup>) H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, 1964.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de pyrrolopyrimidones à partir de l'amino-2 pyrroline-1*. Note (\*) de MM. **ANDRÉ ÉTIENNE**, **ANDRÉ LE BERRE** et **CHRISTIAN RENAULT**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'amino-2 pyrroline-1 se prête à des condensations sur des réactifs bifonctionnels pour donner des composés bicycliques divers. On décrit spécialement les réactions de cette amidine cyclique avec les esters maloniques,  $\beta$ -cétoniques et  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques qui fournissent des pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidones hydrogénées substituées. On remarque que le cycle pyrimidinique des dérivés de la pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidinone-2, contrairement à celui des isomères dérivés de la pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidinone-4, subit facilement l'hydrogénéolyse. On note au passage que la méthoxy-2 pyrroline-1 réagit sur les esters  $\beta$ -aminés saturés mais non sur les esters  $\beta$ -aminés  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques.

Les amidines cycliques dérivées des lactames peuvent offrir d'intéressantes possibilités de synthèse de systèmes hétérobicycliques. C'est le cas de l'aminocaprolactime, en ce qui concerne certains composés pyrimidoazépiniques (<sup>1</sup>), et aussi, comme on va le montrer, de l'aminobutyrolactime ou amino-2 pyrroline-1 (1), matière première très accessible, issue de la pyrrolidone-2 par l'intermédiaire de la méthoxy-2 pyrroline-1 (2) (<sup>2</sup>). En opposant à cette amidine (1) divers réactifs bifonctionnels, tels que des esters maloniques,  $\beta$ -cétoniques et  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques, on obtient, en effet, des pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidones hydrogénées substituées.

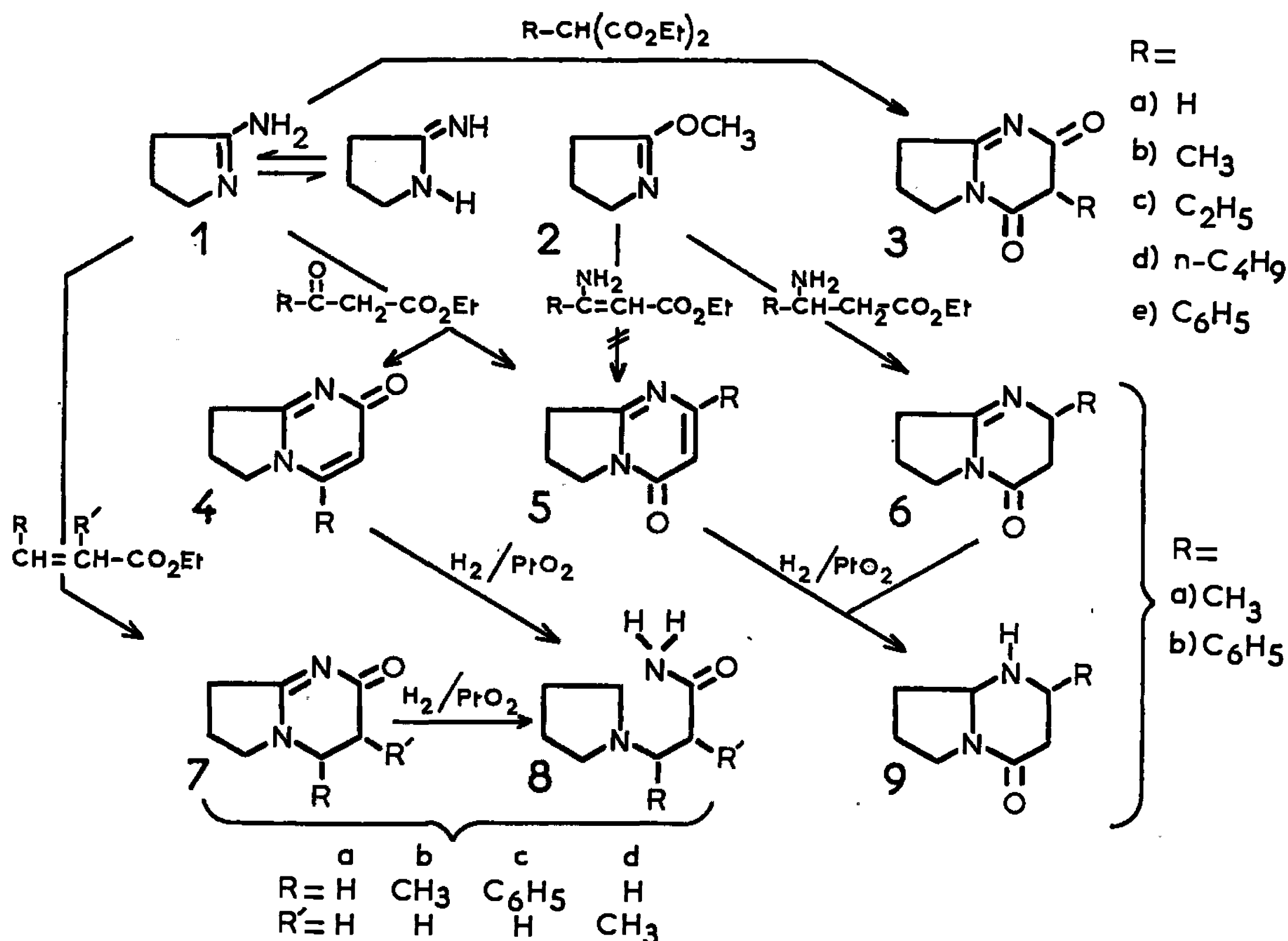
Les réactions du malonate d'éthyle et des méthyl, éthyl, butyl, et phénylmalonates d'éthyle avec l'aminopyrroline (1) conduisent aux composés bicycliques attendus, c'est-à-dire à l'hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidinedione-2.4 (3 *a*) et à ses dérivés substitués en 3 correspondants (3 *b* à 3 *e*). Par contre, le diéthylmalonate d'éthyle ne réagit pas plus sur l'amidine (1) que sur les amidines « aromatiques » telle que l'aminopyridine, par exemple (<sup>3</sup>). Les pyrrolopyrimidinediones portant, en position 3, les groupes méthyle, éthyle et butyle (3 *b* à 3 *d*) sont obtenues par chauffage des réactifs, dans l'alcool en présence d'éthylate de sodium. Le composé non substitué (3 *a*) et le dérivé phénylé (3 *e*) sont préparés, de préférence, par chauffage du mélange équimolaire de l'amidine et de l'ester malonique vers 170°. Signalons que, lors de la préparation du dérivé phénylé (3 *e*), on peut isoler un corps intermédiaire, le diamide de l'acide phénylmalonique et de l'aminopyrroline [C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, bâtonnets (éthanol), F<sub>inst</sub> 245°] qui donne, par chauffage, le corps (3 *e*).

Les esters  $\beta$ -cétoniques, tels que l'acétylacétate et le benzoylacétate d'éthyle, réagissent également bien sur l'aminopyrroline (1) et, selon les conditions opératoires il se forme l'un ou les deux produits bicycliques attendus. Lorsqu'on opère dans l'éthanol, à l'ébullition, en présence d'éthylate de sodium, la condensation s'effectue dans le sens habituellement observé lors des réactions des esters  $\beta$ -cétoniques avec les amidines car on obtient respectivement la méthyl-2 tétrahydro-4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*]



pyrimidinone-4 (5 *a*) et le dérivé phénylé en 2 correspondant (5 *b*). Si la réaction est faite à l'ébullition du xylène sans catalyseur alcalin, il se forme les corps précédents (5 *a*) et (5 *b*), mélangés en proportions presque égales, avec leurs isomères respectifs, les méthyl-4 et phényl-4 tétrahydro-2.6.7.8 pyrrolo-[1.2-*a*] pyrimidinone-2 (4 *a*) et (4 *b*).

Pour déterminer les structures des couples d'isomères (4 *a*, 5 *a*) et (4 *b*, 5 *b*), nous avons tenté de préparer les corps (5 *a*) et (5 *b*) par une autre voie,



à savoir : la condensation de la méthoxy-2 pyrroline-1 (2), avec respectivement, les  $\beta$ -aminocrotonate et cinnamate d'éthyle, sachant, en effet (<sup>1</sup>), que les iminoéthers cycliques se prêtent facilement à des réactions d'échange fonctionnel et de cyclisation. De plus, une réaction analogue à la réaction envisagée est signalée; elle consiste en la condensation du méthoxy-2 caprolactime avec le  $\beta$ -aminocrotonate d'éthyle, par chauffage dans l'alcool, pour donner le même composé que celui obtenu à partir de l'amino-2 caprolactime et de l'acétylacétate d'éthyle (<sup>1</sup>). En fait, nous n'avons pas réussi à faire réagir les  $\beta$ -aminocrotonate et cinnamate d'éthyle sur la méthoxypyrroline (2), pas plus, d'ailleurs, que nous n'avons pu reproduire la réaction qui vient d'être citée.

Cette inaptitude des esters  $\beta$ -aminés  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques à réagir avec les iminoéthers cycliques peut être attribuée à une forte diminution du caractère nucléophile du groupe amine primaire conjugué avec le carbonyle, car les esters  $\beta$ -aminés saturés se comportent normalement. Ainsi, l'amino-3



butyrate d'éthyle et l'amino-3 hydrocinnamate d'éthyle se condensent, à l'ébullition du xylène, sur la méthoxypyrroline (2) pour donner, respectivement la méthyl-2 hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-a] pyrimidinone-4 (6 a) et le dérivé phénylé correspondant (6 b).

Les déterminations de structures dont il a été question plus haut, peuvent alors être faites par une voie détournée. Les deux derniers corps (6 a) et (6 b) sont hydrogénés, à l'état de chlorhydrates, dans l'éthanol en présence d'oxyde de platine, en méthyl-2 et phényl-2 perhydropyrrolo-[1.2-a] pyrimidinone-4 (9 a) et (9 b), et ces mêmes composés saturés sont obtenus par hydrogénation, dans des conditions similaires, des corps (5 a) et (5 b), ce qui établit, sans ambiguïté, l'identité de ceux-ci. Il est à noter, de plus, que l'hydrogénation de leurs isomères (4 a) et (4 b) procède différemment puisqu'elle s'effectue avec rupture du cycle pyrimidinique et conduit respectivement au (pyrrolidyl-1)-3 butyramide (8 b) et au (pyrrolidyl-1)-3 phényl-3 propionamide (8 c), déjà connu (5).

Poursuivant l'étude des réactions de composés bifonctionnels avec l'aminopyrroline (1), nous avons également utilisé certains esters  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques comme réactifs. Dans ce cas, on isole seulement un seul type de dérivé bicyclique. Ainsi, les acrylate, crotonate et cinnamate d'éthyle, et le méthacrylate de méthyle se condensent, à l'ébullition du xylène, avec l'amidine (1) pour donner les dérivés correspondants de l'hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-a] pyrimidinone-2 (7 a à 7 d). L'éventualité de la structure isomère pyrrolopyrimidinone-4 pour ces produits est écartée facilement, car lorsqu'ils sont soumis à l'hydrogénation catalytique, dans les conditions indiquées plus haut, ils se comportent comme les dérivés de la pyrrolopyrimidinone-2 (4 a) et (4 b), c'est-à-dire qu'il y a rupture du cycle pyrimidique. A partir des corps (7 b) et (7 c), en particulier, on retrouve les mêmes amides (8 b) et (8 c) que précédemment et à partir des corps (7 a) et (7 d) on obtient les amides (8 a) et (8 d).

Cette étude des réactions de l'amino-2 pyrroline-1 est poursuivie et sera étendue à d'autres amidines cycliques.

*Dérivés de la pyrrolo-[1.2-a] pyrimidinedione-2.4 (3) :*

- (a) hexahydro-2.3.4.6.7.8,  $C_7H_8O_2N_2$ , prismes (diméthylformamide),  $F_{inst}$  303°;
- (b) méthyl-3 hexahydro-2.3.4.6.7.8,  $C_8H_{10}O_2N_2$ , aiguilles (méthanol),  $F_{inst}$  246°;
- (c) éthyl-3 hexahydro-2.3.4.6.7.8,  $C_9H_{12}O_2N_2$ , bâtonnets (isopropanol),  $F_{inst}$  240°;
- (d) n-butyl-3 hexahydro-2.3.4.6.7.8,  $C_{11}H_{16}O_2N_2$ , aiguilles (isopropanol),  $F_{inst}$  233°;
- (e) phényl-3 hexahydro-2.3.4.6.7.8,  $C_{13}H_{12}O_2N_2$ , prismes (pyridine),  $F_{inst}$  340°.

*Dérivés de la tétrahydro-2.6.7.8-[1.2-a] pyrimidinone-2 (4) :*

- (a) méthyl-4,  $C_8H_{10}ON_2$ , aiguilles (méthyléthyléétone),  $F_{inst}$  198°;
- (b) phényl-4,  $C_{13}H_{12}ON_2$ , prismes (méthyléthyléétone),  $F_{inst}$  185°.

*Dérivés de la tétrahydro-4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-a] pyrimidinone-4 (5) :*

- (a) méthyl-2 (chlorhydrate),  $C_8H_{11}ON_2Cl$ , prismes (éthanol),  $F_{inst} > 500^\circ$  (6);
- (b) phényl-2,  $C_{13}H_{12}ON_2$ , aiguilles (isopropanol),  $F_{inst}$  161°.



*Dérivés de l'hexahydro-2.3.4.6.7.8 pyrrolo-[1.2-a] pyrimidinone-4 (6) :*

- (a) méthyl-2 (chlorhydrate),  $C_8H_{13}ON_2Cl$ , aiguilles (éthanol),  $F_{inst} 261^\circ$ ;  
(b) phényl-2,  $C_{13}H_{14}ON_2$ , prismes (cyclohexane),  $F_{inst} 93^\circ$ .

*Dérivés de la pyrrolo-[1.2-a] pyrimidinone-2 (7) :*

- (a) hexahydro-2.3.4.6.7.8 (chlorhydrate),  $C_7H_{11}ON_2Cl$  (éthanol-T. H. F.),  $F_{inst} 215^\circ$ ;  
(b) méthyl-4 hexahydro-2.3.4.6.7.8 (chlorhydrate),  $C_8H_{13}ON_2Cl$ , aiguilles (isopropanol),  $F_{inst} 253^\circ$ ;  
(c) phényl-4 hexahydro-2.3.4.6.7.8,  $C_{13}H_{14}ON_2$ , aiguilles (acétate d'éthyle),  $F_{inst} 140^\circ$ ;  
(d) méthyl-3 hexahydro-2.3.4.6.7.8,  $C_8H_{12}ON_2$ , prismes (dioxanne),  $F_{inst} 163^\circ$ .

*Dérivés de la pyrrolidine (8) :*

- (a) (pyrrolidyl-1)-3 propionamide (chlorhydrate),  $C_7H_{15}ON_2Cl$ , bâtonnets (éthanol),  $F_{inst} 140^\circ$ ;  
(b) (pyrrolidyl-1)-3 butyramide (iodométhylate),  $C_9H_{19}ON_2I$ , aiguilles (éthanol),  $F_{inst} 136^\circ$ ;  
(c) phényl-3 (pyrrolidyl-1)-3 propionamide,  $C_{13}H_{18}ON_2$ ,  $F_{inst} 105^\circ$ ,  $F_{inst} 108^\circ$  <sup>(5)</sup>;  
(d) méthyl-2 (pyrrolidyl-1)-3 propionamide,  $C_8H_{16}ON_2$ , aiguilles (éther de pétrole),  $F_{inst} 75^\circ$ .

*Dérivés de la perhydropyrrolo-[1.2-a] pyrimidinone-4 (9) :*

- (a) méthyl-2 (chlorhydrate),  $C_8H_{15}ON_2Cl$  (éthanol-éther),  $F_{inst} 206^\circ$ ;  
(b) phényl-2 (*p*-toluènesulfonate),  $C_{20}H_{24}O_4N_2S$  (isopropanol),  $F_{inst} 177^\circ$ .

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) R. G. GLUSHKOV et O. YU MAGIDSON, *Zhur. Obschei Khim.*, 31, 1961, p. 189.

(<sup>2</sup>) A. ETIENNE et Y. CORREIA, *Comptes rendus* 259, 1964, p. 2660.

(<sup>3</sup>) A. E. CHICHIBABIN, *Chem. Ber.*, 57B, 1924, p. 1168.

(<sup>4</sup>) S. PETERSEN et E. TIETZE, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 909; *Ann. chem.*, 623, 1959, p. 166.

(<sup>5</sup>) H. PACHECO, M. DREUX et A. BEAUVILLAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1379.

(<sup>6</sup>) En raison des faibles quantités de réactifs généralement utilisés lors des préparations, certains composés liquides à la température ambiante, ou à bas point de fusion, ont été plus commodément isolés et purifiés à l'état de chlorhydrate ou d'iodométhylate qu'à l'état de base libre.

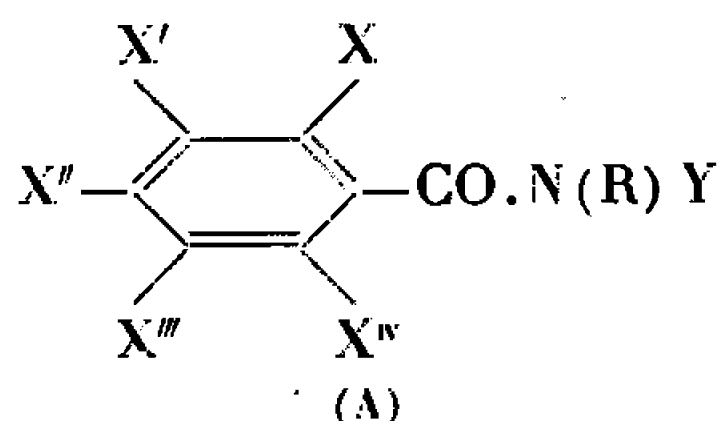
(Conservatoire national des Arts et Métiers,  
Laboratoire de Chimie industrielle,  
292, rue Saint-Martin, Paris, 3<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthyl-2.4.6 benzoylarylamines*. Note (\*) de M. PANOS GRAMMATICAKIS, transmise par M. Georges Champetier.

La triméthylation-2.4.6 du benzoyle dans les benzoylarylamines se traduit, comme sa méthylation-2, par une forte diminution de la conjugaison spectrale de leurs groupements  $C_6H_3.CO-$  et  $Ar.N(R)-$ .

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les aroylarylamines <sup>(1)</sup> j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des acylamines du type (A)



où X, X', X'', X''', X'', R, Y = H, alkyle, aryle.

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption <sup>(2)</sup> de l'acide triméthyl-2.4.6 benzoïque <sup>(3)</sup> [155°; feuillets <sup>(4)</sup> (b)], de son amide [189°; aig. (e + ep)] et des dérivés N-triméthyl-2.4.6 benzoylés des arylamines suivantes : aniline [169°; aig. cotonneuses (e)] et ses dérivés méthyl-2- [124°; aig. (e + ep)], méthyl-3- [115°; aig. (e)], méthyl-4- [179°; aig. (e)], N-méthyl- [É<sub>33</sub> 223°; liquide visqueux], diméthyl-2.6- [195°; aig. (a)], triméthyl-2.4.6- [198°; aig. (a)], phényl-2- [125°; aig. (e + ep)], N-phényl- [111°; prismes (e + ep)], chloro-2- [114°; aig. (e + ep)], chloro-3- [127°; prismes (ep)], chloro-4- [199°; aig. (a)], trichloro-2.4.6- [235°; aig. (a)], méthoxy-2- [134°; prismes (e)], méthoxy-3- [119°; aig. (e + ep)], méthoxy-4- [190°; aig. (a + H<sub>2</sub>O)], nitro-2- [124°; aig. vert jaunâtre (e)], nitro-3- [150°; aig. presque incolores (e + ep)] et nitro-4-aniline [202°; aig. presque incolores (a)].

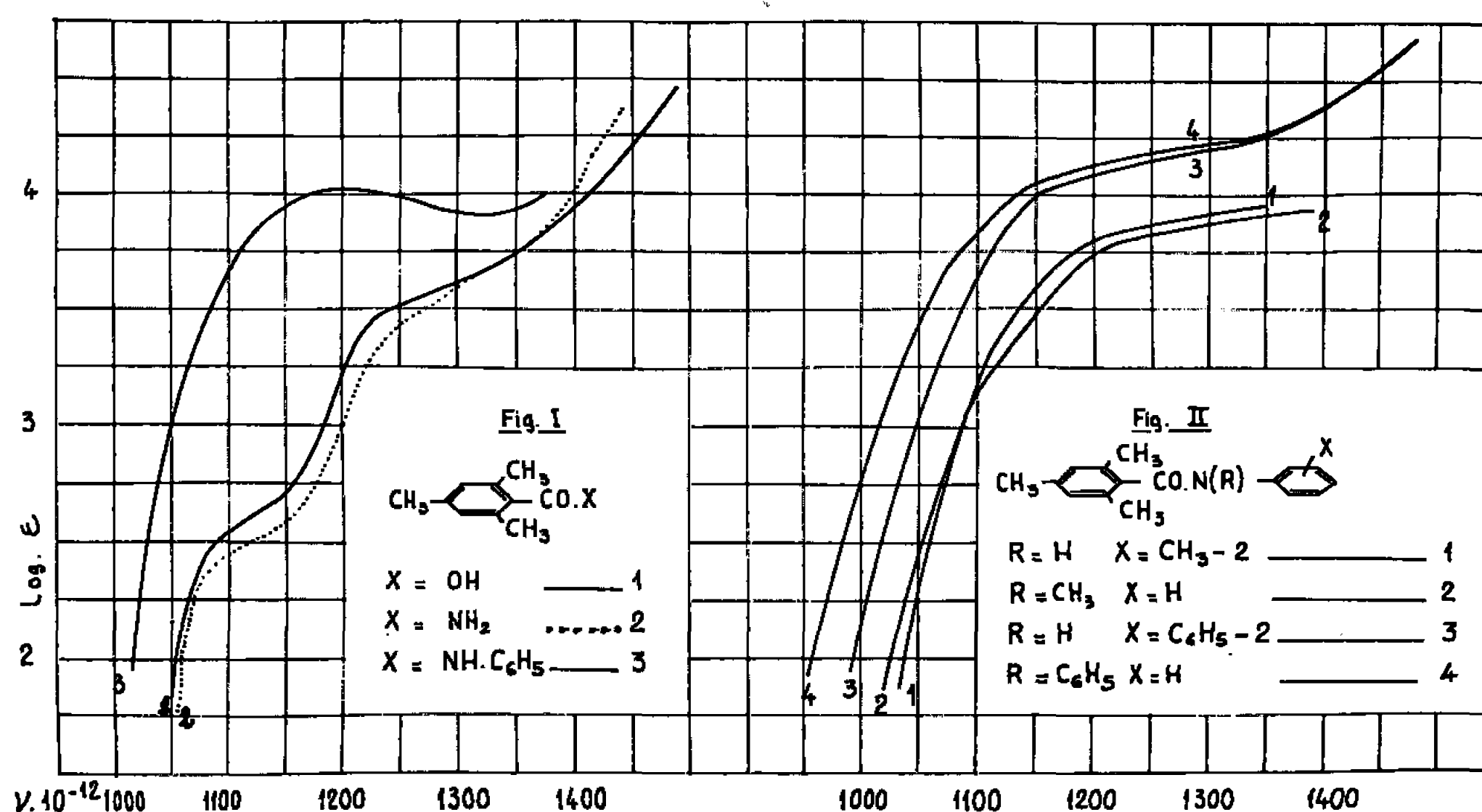
Les triméthyl-2.4.6 benzoylarylamines ont été préparées en traitant, selon les procédés usuels <sup>(1)</sup>, les arylamines avec le chlorure de l'acide triméthyl-2.4.6 benzoïque obtenu par action du Cl<sub>2</sub>SO en grand excès sur l'acide triméthyl-2.4.6 benzoïque. La comparaison de l'absorption de la triméthyl-2.4.6 benzamide et de ses dérivés N-arylés avec celle des benzamides correspondantes <sup>(1)</sup> montre que, d'une manière générale, la triméthylation-2.4.6 de la benzamide et de ses N-dérivés se traduit par une diminution de leur absorption <sup>(5)</sup> très forte sans changement des principales relations qualitatives entre les absorptions de ces substances. Il en est de même pour la diméthylation-4.6 et la diméthylation-2.6 respectivement des méthyl-2- et méthyl-4-benzoylarylamines. Ces rapports spectraux entre les aroylarylamines précédentes étaient, d'ailleurs, à pressentir d'après la remarque que, pour tous les dérivés benzoylés des



bases étudiées, l'effet spectral d'hyperconjugaison de la méthylation-4 du benzoyle est *bien plus faible* que l'effet d'hypoconjugaison (effet ortho-anomal) de sa méthylation-2. On constate, en particulier, que :

1° Le remplacement du OH de l'acide triméthyl-2.4.6 benzoïque par le NH<sub>2</sub> se traduit, comme pour l'acide benzoïque, par un effet hypso- et hypo-chrome surtout sur la bande A (*fig. 1*). Ceci peut être rapproché des relations spectrales entre les arylalkylétones et leurs imines ou leurs imines substituées avec un substituant transparent (oximes, alkyloxyimines, semicarbazones, etc.) (<sup>6</sup>).

2° La diméthylation-6.4 de la méthyl-2 benzamide produit surtout une diminution dans l'intensité de sa bande A avec augmentation de



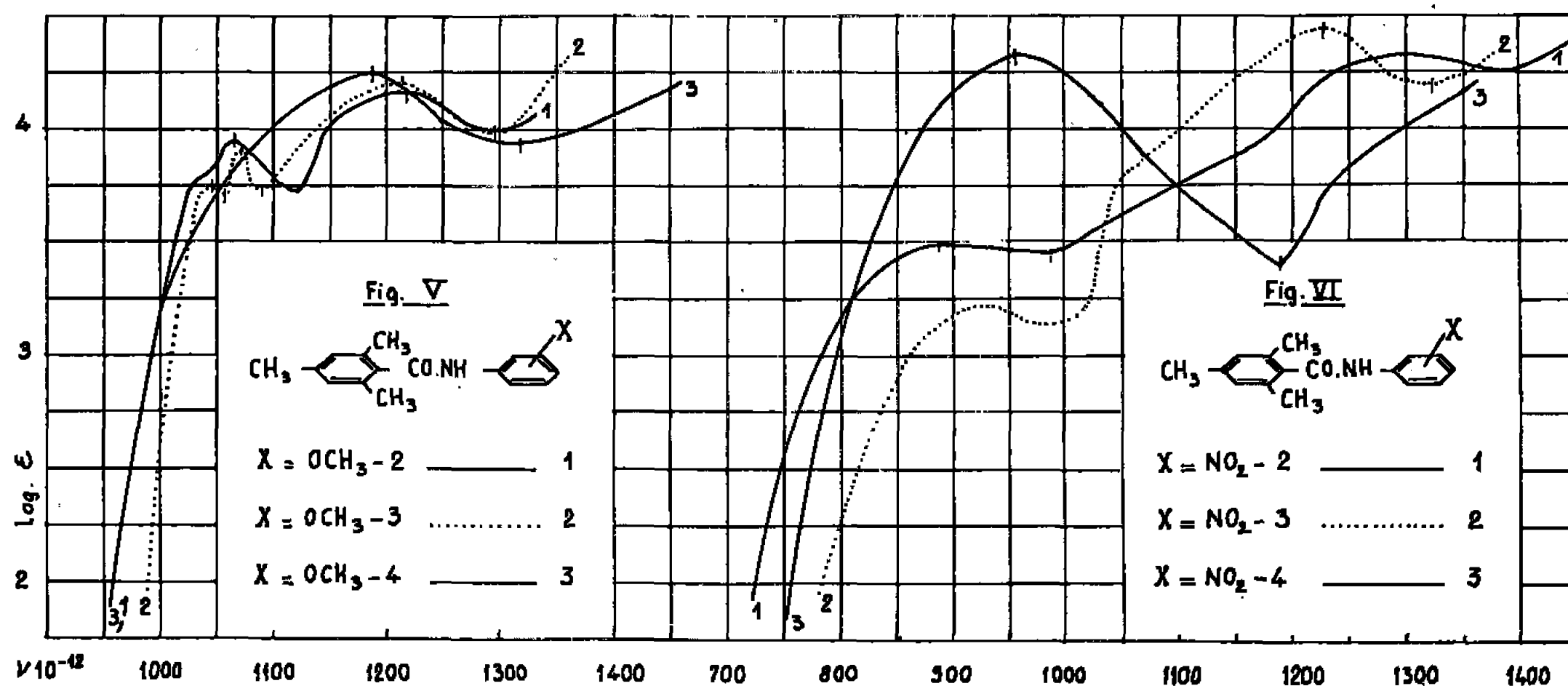
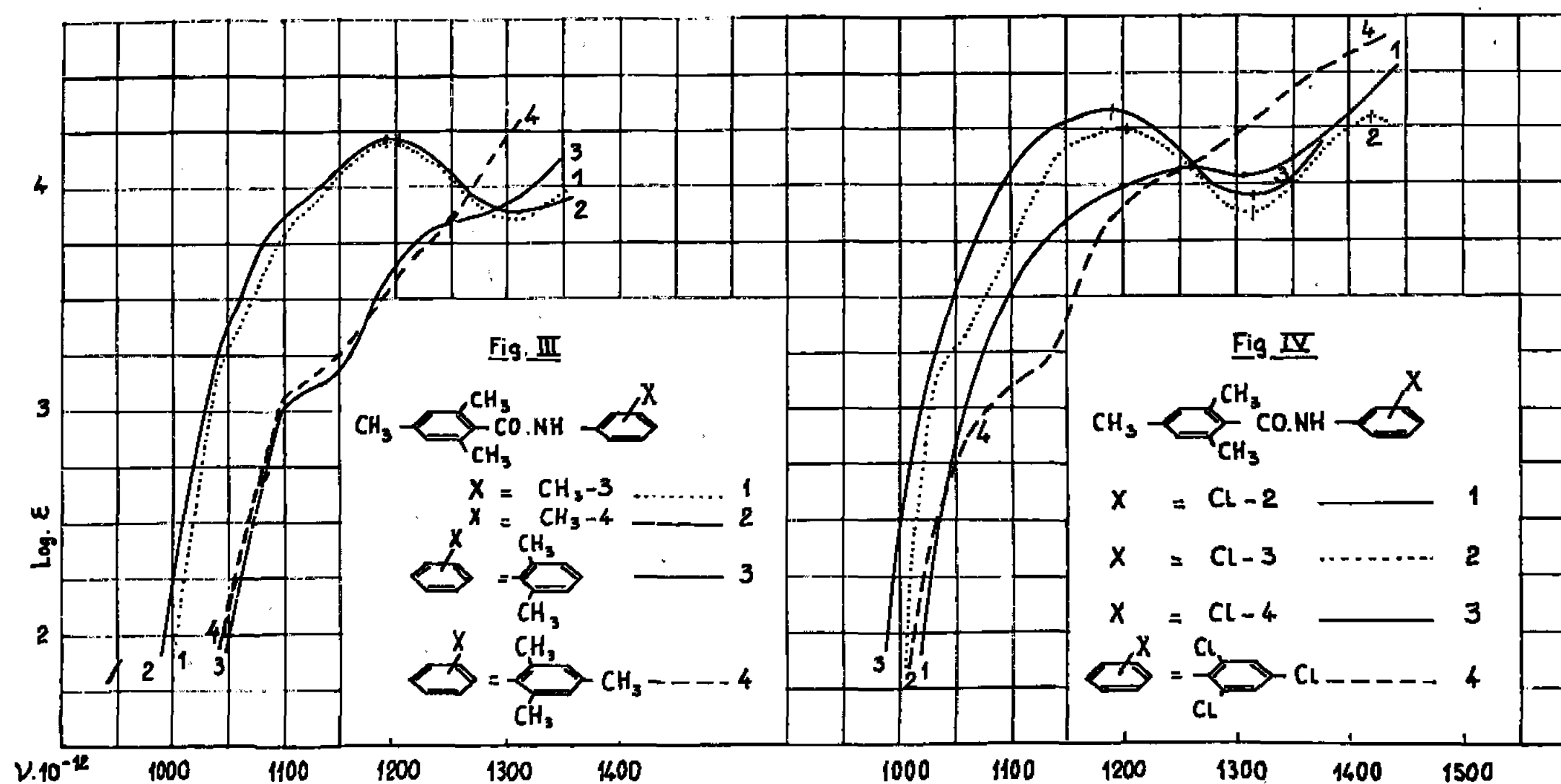
l'intensité de la bande suivante B; celle-ci déplacée vers le visible masque partiellement celle-là (antitropie homotélique des bandes A et B) (<sup>7</sup>) (*fig. 1*).

3° La N-phénylation de la triméthyl-2.4.6 benzamide se traduit, comme pour les fortes conjugaisons des chromophores, par une très importante augmentation de son absorption avec fusion des bandes A et B. Les modifications de l'absorption de la triméthyl-2.4.6 benzoylaniline qui accompagnent les substitutions aux hydrogènes du C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH des différents groupements (CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) sont, en général, analogues à celles constatées dans le cas de la benzanilide (*fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6*). Mais, on observe, en plus, pour certains dérivés (chlorés, méthylés) de la triméthyl-2.4.6 benzoylaniline que leur bande A présente une structure fine (<sup>8</sup>). On peut attribuer cette structure à un affaiblissement des indices spectraux de conjugaison concernant le phényle.

4° Le remplacement du CH<sub>3</sub> par le Cl dans les triméthyl-2.4.6 benzoyl-arylamines produit, en général, un déplacement faible de leur absorption vers le visible sans modification de leurs principales relations spectrales qualitatives (recherches inédites).



5° Le passage de la triméthyl-2.4.6 benzoylaniline à la benzoyl-triméthyl-2.4.6 aniline (<sup>9</sup>) se traduit surtout par une diminution importante de l'intensité et un changement profond de la forme de son absorption,



en accord, dans une certaine mesure, avec les relations spectrales entre la triméthyl-2.4.6 benzylidène-aniline et la benzylidène-triméthyl-2.4.6 aniline (<sup>10</sup>).

Rappelons que, en général, les principales relations qualitatives entre les effets spectraux des substitutions effectuées sur un phényle de la benzanilide sont indépendantes de sa position, mais l'effet spectral d'une substitution opérée sur le phényle lié avec le CO est *moins important* que celui de la même substitution effectuée sur le phényle fixé sur le NH (<sup>11</sup>). Ceci est en accord avec les rapports entre les comportements spectraux des dérivés nucléaires de l'acide benzoïque et de l'aniline.



Il est à remarquer que les principales relations qualitatives entre les effets spectraux des substitutions de la benzanilide sont valables pour les effets de mêmes substitutions effectuées sur le phényle de tous les composés organiques C- et N- phénylés étudiés <sup>(1)</sup>, excepté, évidemment, le cas où les substitutions s'accompagnent d'un changement de la structure spectrale du noyau benzénique ou du substituant.

*En résumé*, la présence des trois méthyles aux positions 2.4.6 du benzoyle des différentes benzoylarylamines peut être caractérisée, en première approximation, par une quasi-additivité des effets spectraux d'hyperconjugaison de la méthylation-4 et d'hypoconjugaison de la méthylation-2.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 862; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1456.

<sup>(2)</sup> Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1000 et N/10 000.

<sup>(3)</sup> Le nombre entre parenthèses indique le point de fusion pris sur le bloc Maquenne et les lettres (a), (b), (c) et (ep) respectivement les solvants de cristallisation alcool, benzène, éther et éther de pétrole.

<sup>(4)</sup> Toutes les substances étudiées sont incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

<sup>(5)</sup> C'est-à-dire diminution du  $(C_6H_5CO | N(R).Ar)$  manifestée surtout par la diminution d'un au moins des éléments (longueur d'onde, intensité) du maximum de la bande « benzénique » dans la région étudiée ( $900.10^{12} \leq \nu \leq 1300.10^{12}$ ).

<sup>(6)</sup> *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 868.

<sup>(7)</sup> *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4298.

<sup>(8)</sup> Cette structure n'est pas représentée sur les courbes d'absorption données.

<sup>(9)</sup> *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 134.

<sup>(10)</sup> *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 965 et recherches inédites.

<sup>(11)</sup> Des interprétations théoriques de ces relations seront exposées dans un Mémoire ultérieur.

(Laboratoire de Chimie organique I,  
Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et structures de méthyl-1 cyano-3 pyrrolidinediones-2.5 substituées diastéréoisomères*. Note (\*) de MM. **GEORGES MOHEL** et **ANDRÉ FOUCAUD**, transmise par M. Georges Champetier.

Les méthyl-1 cyano-3 pyrrolidinediones-2.5 substituées ont été préparées par deux méthodes qui, dans certains cas, conduisent à des diastéréoisomères différents. L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire permet alors la détermination de la structure de chaque isomère ainsi que celle des  $\alpha$ ,  $\beta$ -dicyanopropanoates de méthyle substitués utilisés comme point de départ dans l'une des deux méthodes de préparation.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>) nous avons montré la stéréosélectivité de l'alcoylation dans le méthanol, par le chlorure de benzyle, du dérivé sodé d'un  $\alpha$ ,  $\beta$ -dicyanopropanoate de méthyle  $\beta$ ,  $\beta$ -disubstitué (I). Dans le but de déterminer la nature du diastéréoisomère (II) ainsi préparé, nous avons transformé cet ester, par une suite de réactions stéréospécifiques, en méthyl-1 cyano-3 pyrrolidinedione-2.5 trisubstituée (VII a). Nous avons ensuite cherché à préparer l'autre diastéréoisomère (VII b) par action du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé de la méthyl-1 cyano-3 pyrrolidinedione-2.5 disubstituée correspondante (IX), afin de pouvoir comparer leurs spectres de résonance magnétique nucléaire.

L'hydrolyse basique ménagée de l'ester (II) conduit à un acide dinitrile (III) (<sup>1</sup>). Traité par  $\text{SOCl}_2$  puis  $\text{NH}_3$ , cet acide donne l'amide dinitrile (IV) qui se cyclise en milieu basique, en iminopyrrolidinone (V) (<sup>3</sup>).

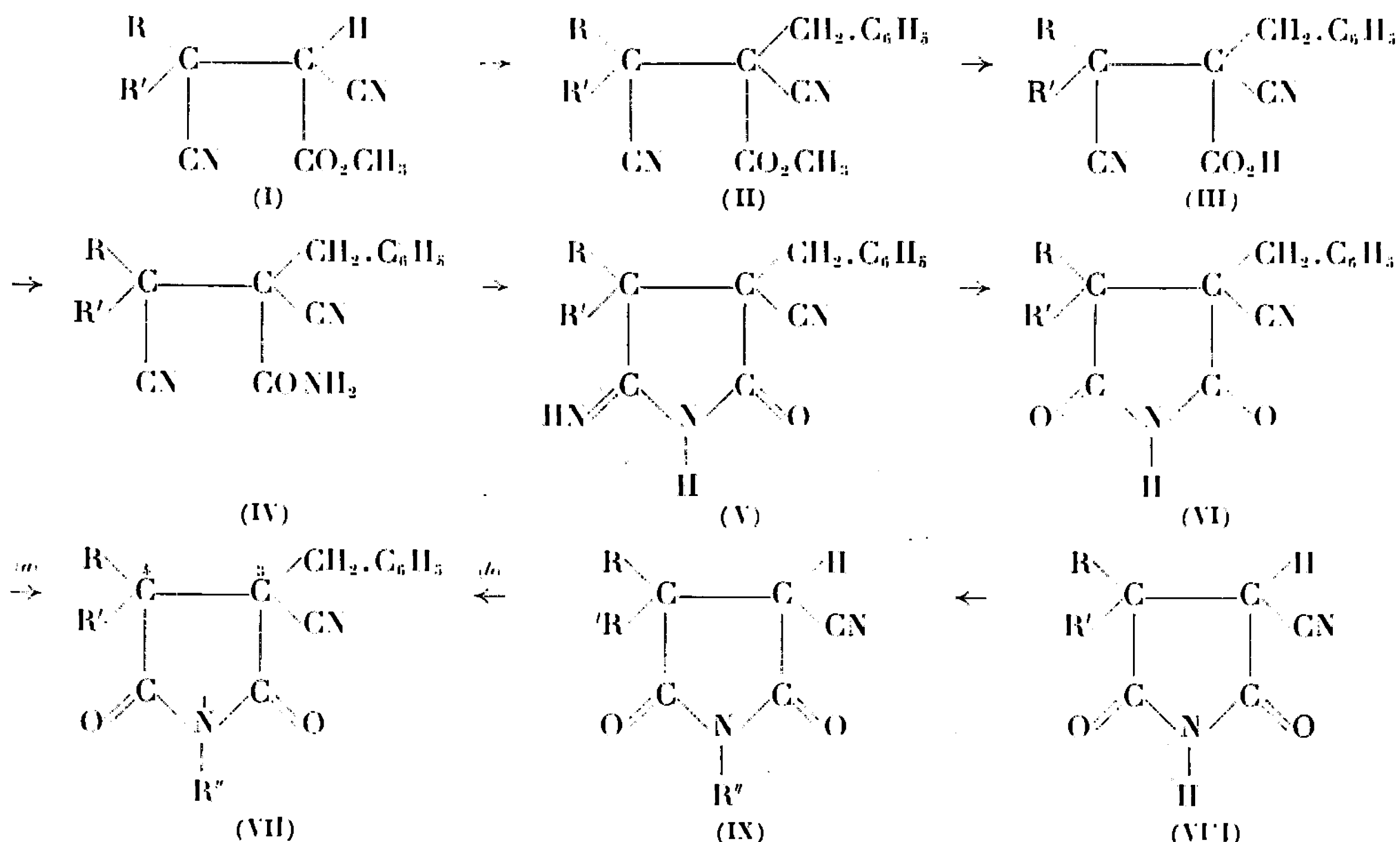




TABLEAU I.

	R..... R'.....	$C_6H_5$ .. $CH_3$ ..	$C_6H_5$ .. $C_2H_5$ ..	$C_6H_5-CH_2$ .. $CH_3$ ..
(IV).....		$C_{19}H_{17}N_3O$ F 230-231°	$C_{20}H_{19}N_3O$ F 212°	$C_{20}H_{19}N_3O$ F 223-224°
(V).....		$C_{19}H_{17}N_3O, 1/2 H_2O$ F 270°	$C_{20}H_{19}N_3O, 1/2 H_2O$ F 270°	—
(VI).....		$C_{19}H_{16}N_2O_2, H_2O$ F 99-101°	$C_{20}H_{18}N_2O_2$ F 140-142°	$C_{20}H_{18}N_2O_2$ F 188°
(VIIa) {	$R'' = CH_3$ .....	$C_{20}H_{18}N_2O_2$ F 162°	$C_{21}H_{20}N_2O_2$ F 125°	$C_{21}H_{20}N_2O_2$ F 182°
	$R'' = C_6H_5-CH_2$ .....	$C_{26}H_{22}N_2O_2$ F 170-171°	$C_{27}H_{24}N_2O_2, 1/2 H_2O$ F 163-164°	—

Après hydrolyse acide de ce dernier composé, on obtient la pyrrolidine-dione (VI) dont le dérivé sodé, traité par l'halogénure d'alcoyle  $R''-X$  ( $I-CH_3$  et, dans certains cas,  $C_6H_5-CH_2-Cl$ ) conduit au composé (VII a) cherché. Les caractéristiques des produits isolés figurent au tableau I.

L'imide N-substituée (IX) est obtenue par alcoylation à l'aide du sulfate de méthyle ou du chlorure de benzyle du sel de sodium de l'imide (VIII) correspondante <sup>(2)</sup>. L'isomère (VII b) résulte d'une nouvelle alcoylation par action du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé de l'imide (IX).

TABLEAU II.

R.	R'.	(IX) $R'' = CH_3$ ..	(VII b)	
			$R'' = CH_3$ ..	$R'' = C_6H_5-CH_2$ ..
$C_6H_5$	$CH_3$ .....	$C_{13}H_{12}N_2O_2$ F 95°	$C_{20}H_{18}N_2O_2$ F 164°	$C_{26}H_{22}N_2O_2$ F 114-115°
$C_6H_5$	$C_2H_5$ .....	$C_{14}H_{14}N_2O_2$ F 172° <sup>(2)</sup>	$C_{21}H_{20}N_2O_2$ F 178°	$C_{27}H_{24}N_2O_2$ F 134-135°
$C_6H_5-CH_2$	$CH_3$ .....	$C_{14}H_{14}N_2O_2$ F 102° <sup>(2)</sup>	$C_{21}H_{20}N_2O_2$ F 182°	—

Dans le cas où  $R = C_6H_5$ ,  $R' = CH_3$ , l'isomère (VII b) est accompagné d'environ 20 % d'isomère (VII a). Une recristallisation dans l'alcool permet de les séparer.

Dans le cas où  $R = C_6H_5$  et  $R' = C_2H_5$ , l'alcoylation de l'imide (IX) est stéréosélective et conduit au diastéréoisomère (VII b) pur.

Lorsque  $R = C_6H_5-CH_2$  et  $R' = CH_3$ , l'alcoylation de l'imide (IX) est également stéréosélective mais conduit au diastéréoisomère (VII a) déjà obtenu à partir de l'ester (II). Les deux composés ont le même point de fusion et le même spectre infrarouge.

La comparaison des spectres de résonance magnétique nucléaire des isomères (VII a) et (VII b) avec  $R'' = CH_3$  permet d'attribuer une structure à chacun d'eux. Les composés sont étudiés en solution dans  $CHCl_3$  à 25 MHz, avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les composés (VII,



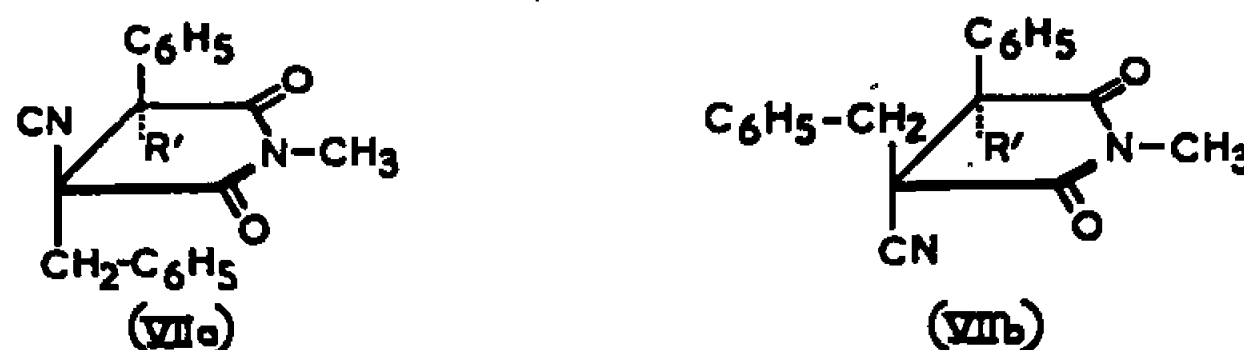
$R'' = C_6H_5-CH_2$ ), moins solubles, sont plus difficiles à étudier. Les positions des pics,  $\delta$  en  $10^{-6}$  (tétraméthylsilane = 0) ainsi que les fréquences de vibration  $\nu_{C\equiv N}$  et  $\nu_{C=O}$  (en  $cm^{-1}$ ), sont données dans le tableau III.

TABLEAU III.

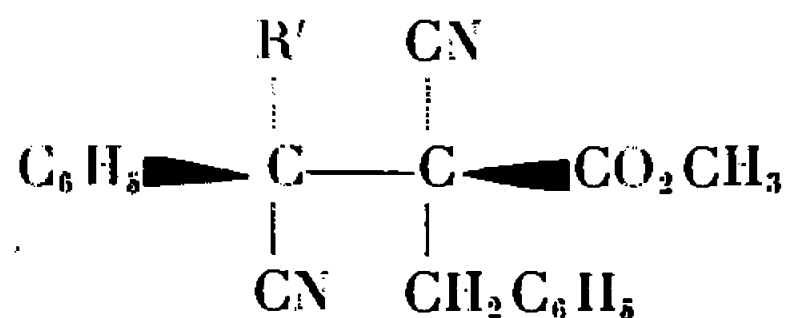
R..... R'.....	$C_6H_5$ $CH_3$		$C_6H_5$ $C_2H_5$		$C_6H_5-CH_2$ $CH_3$
	(VII a)	(VII b)	(VII a)	(VII b)	(VII)
	F 162°.	F 164°.	F 125°.	F 178°.	F 182°.
$\delta(CH_3)^1$ .....	1,86	1,89	0,94 (*)	0,81 (*)	1,52
$\delta(CH_2)^3$ .....	3,28	2,72	3,32	2,73	2,96
					3,15
$\delta(CH_3)^1$ .....	3,15	3,04	3,06	2,97	2,59
$\nu_{C\equiv N}$ .....	2240	2247	2238	2247	2245
$\nu_{C=O}$ .....	1786	1786	1786	1783	1788
	1710	1713	1718	1720	1709

(\*) Triplet ( $CH_3$  du groupement  $C_2H_5$ ).

Le groupement  $CH_2$  est plus protégé dans l'isomère (b) que dans l'isomère (a). Cette protection plus importante du  $CH_2$  dans l'un des diastéréoisomères peut s'expliquer par l'effet d'anisotropie diamagnétique du groupement phényle qui serait alors placé en position cis du groupement benzyle (<sup>4</sup>). Les structures des deux diastéréoisomères sont donc connues, du moins lorsque  $R = C_6H_5$  (fig. 1).



Il en résulte que la structure de l'unique ester diastéréoisomère (II,  $R = C_6H_5$ ) obtenu par alcoylation de l'ester (I,  $R = C_6H_5$ ) est la suivante :



L'attaque du carbanion du dérivé sodé de l'imide (IX) par  $C_6H_5-CH_2Cl$  se fait donc du côté du cycle où se trouve déjà le groupement  $C_6H_5$ .

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) A. FOUCAUD et G. MOREL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1871.

(<sup>2</sup>) A. FOUCAUD et H. PERSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 995.

(<sup>3</sup>) A. FOUCAUD et H. PERSON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1941.

(<sup>4</sup>) G. L. CLOSS et R. A. MOSS, *J. Amer. chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4042.

(Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,  
Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

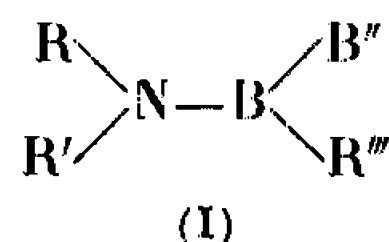


CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcynylaminobores.*

Note (\*) de Mlle **Josette Soulie**, présentée par M. Henri Moureu.

Les alcynylaminobores sont obtenus par synthèse organométallique entre un aminodichlorobore et un alcynure de sodium. La liaison B—N est étudiée en infrarouge, ultraviolet et R. M. N. Un empêchement à la rotation autour de la liaison B—N est mis en évidence par R. M. N. dans le cas où les molécules comportent un substituant aromatique sur le bore ou l'azote.

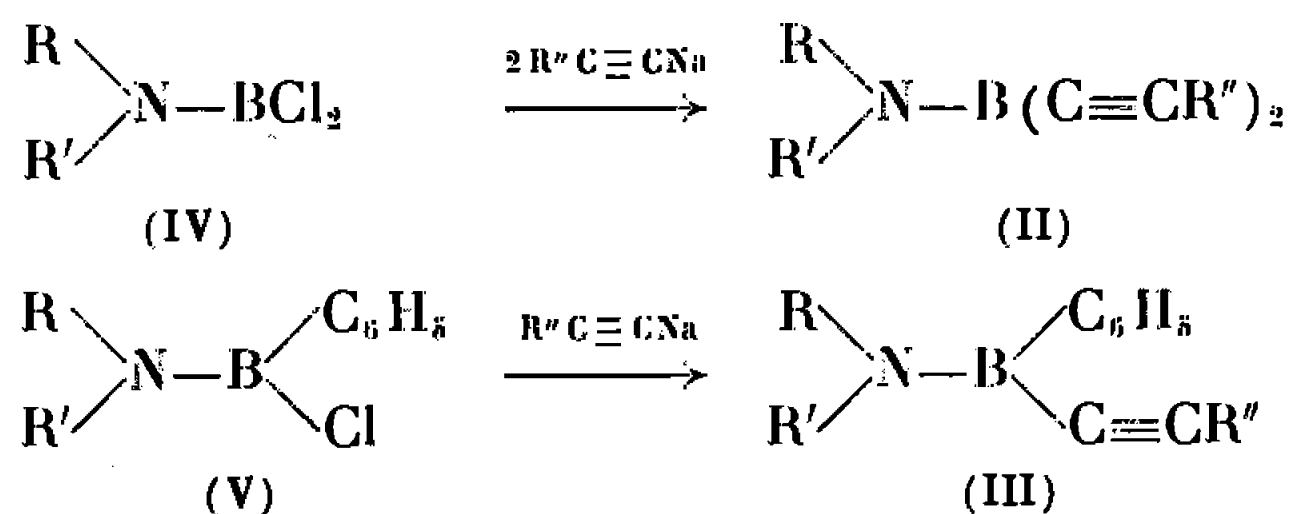
L'étude de la liaison B—N s'est développée très récemment sur des composés du type :



R, R', R'', R''' : aryle, alkyle et alcényle

La parution récente d'un article de Totani et coll. (°) relatif à des aminobores B-monoalcynylés nous engage à publier dès maintenant des résultats partiels.

Les aminobores (II) et (III) peuvent être obtenus par condensation à — 60° des dérivés halogénés (IV) et (V), préparés selon la méthode de Niedenzu et coll. [(°), (°)], sur des alcynures de sodium formés directement dans l'éther.



Après centrifugation des sels minéraux et évaporation sous vide des solvants, les produits (II) et (III) sont isolés par distillation sous vide. Toutes ces opérations sont faites sous azote R.

*Aminobores (II) et (III).*

Composés.	R.	R'.	R''.	R'''.	É (°/mm).	Rdt (%)
A.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> C≡C	CH <sub>3</sub> C≡C	90/1	63
B.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C≡C	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C≡C	103/1	45,5
C.....	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> C≡C	CH <sub>3</sub> C≡C	127/0,7	59,5
D.....	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C≡C	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C≡C	138/0,8	60
E.....	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub> C≡C	CH <sub>3</sub> C≡C	90/1,5	44,5
F (°)...	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> C≡C	112/3	73,5

(°) É (°/mm) : 101-103/3,5; Rdt 60 % (°).

Les composés (II) et (III) sont des monomères comme l'ont montré Ryschkewitsch et coll. (°) par cryoscopie dans le benzène. Nous avons



vérifié que les caractéristiques R. M. N. demeurent inchangées dans le benzène par rapport à celles du produit pur.

L'étude des spectres R. M. N. de ces composés a permis d'observer dans plusieurs cas un dédoublement de certains pics correspondant à une différence de résonance de deux substituants identiques portés, soit par l'atome de bore, soit par l'atome d'azote : par exemple les composés C, D et F. Ceci traduit l'inéquivalence de ces deux substituants et montre un empêchement à la rotation autour de la liaison B—N. Ce phénomène a été observé dans les cas où l'un au moins des atomes de bore ou d'azote porte un groupement phényle. Plusieurs exemples ont déjà été signalés [(<sup>1</sup>), à (<sup>3</sup>)].

*Aminobores (II) et (III).*

Composés.	$\delta_{\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{C}}$	$\delta_{\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}}$	$\delta_{\text{CH}_2=}$	$\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$
A.....	1,90	—	—	—
B.....	—	1,88	5,27	—
C.....	1,90; 1,63	—	—	2,28
D.....	—	1,85; 1,56	5,28; 5,01	3,30
E.....	1,90	—	—	2,98
F.....	—	—	—	3,01; 2,66

Spectres réalisés sur appareil Varian A 60. Référence interne : tétraméthylsilane. Produit pur —  $\delta \cdot 10^{-6} \pm 0,02$ .

La détermination des spectres à différentes températures (*fig. 1*) permet une évaluation de l'énergie  $E_a$  de la barrière de rotation autour de la liaison B—N, selon la méthode de Gutowski et Holm (\*). Les résultats que nous avons obtenus, ainsi que les valeurs déjà publiées, sont groupés dans le tableau suivant :

*Aminobores (I).*

R.	R'.	R''.	R'''.	$E_a$ .	T (°) (coalescence).
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	15 (2)	118
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18 (1)	118
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C≡C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	21 (5)	160–170
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19 (5)	160–170
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	13 (5)	75–90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15 (2)	75–90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C≡C	CH <sub>3</sub> C≡C	12	150
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C≡C	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C≡C	11	150

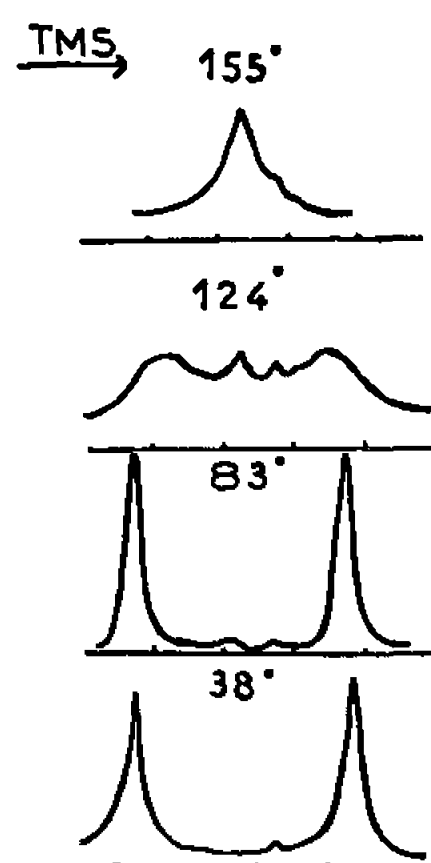
On constate que l'énergie  $E_a$  est plus élevée pour les composés B-phénylés que pour les N-phénylés. Pour les produits non arylés (exemple : composé E) aucun découplage de pic n'a pu être mis en évidence même par refroidissement (jusqu'à  $-20^\circ$ ). Cette étude a été effectuée en collaboration avec P. Jouve (laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Paris).

La fréquence infrarouge de la liaison B—N varie considérablement en fonction de la substitution (\*), elle permet d'apprécier le caractère plus ou moins double de cette liaison.



On observe un déplacement vers les hautes fréquences quand l'azote est substitué par des radicaux alkyles <sup>(9)</sup>. La présence d'un phényle sur l'azote produit un abaissement et correspond à une diminution du caractère de double liaison; si le phényle est sur le bore, l'effet est analogue mais moins prononcé.

La position des bandes B—N a été déterminée par alcoolyse progressive des différents échantillons en solution dans le tétrachlorure de carbone.



Spectre R. M. N. du composé C à différentes températures.

La sensibilité aux agents nucléophiles est plus grande pour les molécules portant le groupe B—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

#### Aminobores (II) et (III).

Composés.	C≡C (*).	B—N (*).	C=C (*) <sup>(b)</sup> .	CH <sub>3</sub> N (*).	λ (mμ) (**).	ε. 10 <sup>-3</sup> (**).
A.....	2185	1465	—	—	220; 245	20; 17
B.....	2160	1470	1620	—	225; 260	14; 18
C.....	2180	1375	—	2 840	225; 250	32; 24
D.....	2180	1380	1610	2 840	230; 270	22; 17
E.....	2180	1485	—	2 850	220; 230	22; 20
F.....	2180	1410 <sup>(a)</sup>	—	2 790	225	17

<sup>(a)</sup> 1412 (5), <sup>(b)</sup> vinylique.

(\*) Spectres infrarouges sur appareils Perkin-Elmer 125 et 21, (ν cm<sup>-1</sup>).

(\*\*) Spectres ultraviolets sur appareil Perkin-Elmer 137, en solution dans le cyclohexane.

L'examen des spectres ultraviolets des alcynylaminobores (de A à F) révèle une importante absorption dans la région de 220 à 270 mμ suivant les cas.

La comparaison respectivement des exemples A et C, B et D montre un effet bathochrome qui peut être considéré comme le résultat d'une conjugaison entre les groupements insaturés fixés sur les deux hétéroatomes, conjugaison transmise par l'intermédiaire de la liaison B—N.

Coates et coll. <sup>(10)</sup> ont signalé que le diphenylaminodiphenylbore a un spectre ultraviolet analogue à celui du tétraphényléthylène. Cela



constitue un argument supplémentaire pour justifier le caractère double de la liaison N—B, l'orbitale vacante du bore seule ne peut se prêter à une telle transmission.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) P. A. BARFIELD, M. F. LAPPERT et J. LEE, *Proceedings*, 1961, p. 421.

(<sup>2</sup>) G. E. RYSCHKEWITSCH, W. S. BREY Jr et A. SAJI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1010.

(<sup>3</sup>) H. BAECHLE, H. J. BECHER, H. BEYER, W. S. BREY, J. W. DAWSON, M. E. FULLER et K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 1065.

(<sup>4</sup>) H. T. BAECHLE et H. J. BECHER, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 579.

(<sup>5</sup>) T. TOTANI, K. TORI et H. WATANABE, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68 (8), 1965, p. 1445.

(<sup>6</sup>) K. NIEDENZU et J. W. DAWSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5553.

(<sup>7</sup>) K. NIEDENZU et J. W. DAWSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3561.

(<sup>8</sup>) H. S. GUTOWSKY et C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1228.

(<sup>9</sup>) G. M. WYMAN, K. NIEDENZU et J. W. DAWSON, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4068.

(<sup>10</sup>) G. E. COATES et J. G. LIVINGSTONE, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1001.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique,  
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)

---



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

**CHIMIE PHYSIQUE.** — *Dispersion rotatoire et configuration de quelques complexes du cuivre et du nickel avec des  $\alpha$ -aminoacides.* Note (\*) de M. FRANÇOIS PLICQUE, présentée par M. René Lucas.

Ces complexes ont pour formule générale  $\text{Cu}(\text{acam})_2$  ou  $\text{Ni}(\text{acam})_2$ , où  $\text{acam}$  est un  $\alpha$ -aminoacide. Ils ont été étudiés en solution dans l'eau, à la température de  $26^\circ\text{C}$ , dans l'intervalle spectral 240-920 nm.

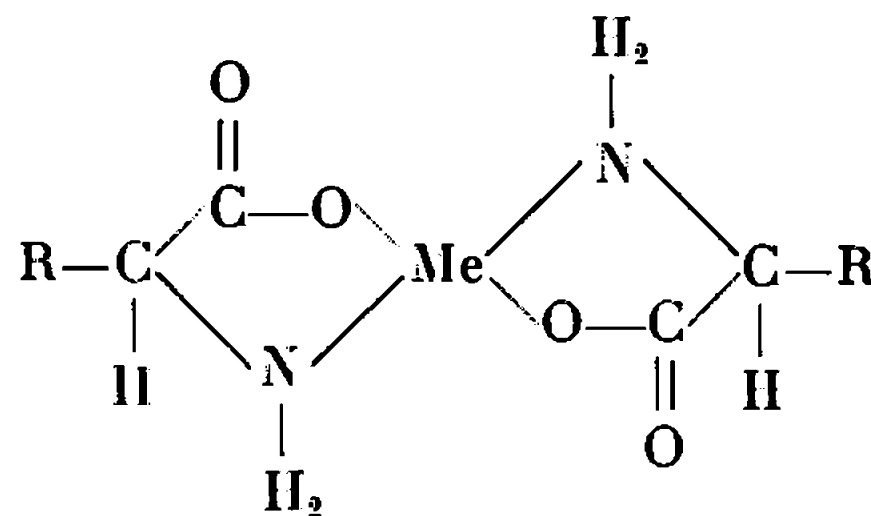
Pour effectuer les mesures, deux appareils dérivés du spectropolarimètre mis au point par M. Billardon <sup>(1)</sup> ont été nécessaires. Le premier permet de mesurer les rotations dans l'intervalle spectral 240-600 nm, le second entre 550-920 nm, avec une bande passante de 1,5 nm. Le spectropolarimètre utilisé dans le rouge diffère de celui utilisé dans l'ultraviolet par le monochromateur et le photomultiplicateur utilisés.

Les composés que nous avons étudiés ont été déjà examinés par Pfeiffer <sup>(2)</sup>. La sensibilité — meilleure que  $5 \cdot 10^{-4}$  dg dans toute l'étendue du spectre, même en région d'absorption — et l'extension de l'intervalle spectral dans le proche infrarouge, ont permis de faire une étude plus complète de la dispersion rotatoire des composés du cuivre ainsi que celle des composés du nickel, qui, à cause de sa petitesse, avait échappé à Pfeiffer.

Les mesures d'absorption ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 350 ».

La faible solubilité de ces complexes dans l'eau, leur fort coefficient d'absorption dans l'ultraviolet et leur faible pouvoir rotatoire n'ont pas permis, dans la plupart des cas, de pousser l'étude de la dispersion rotatoire en-dessous de 300 nm.

Les complexes étudiés ont été préparés suivant les méthodes indiquées par Pfeiffer. Leur structure est vraisemblablement *trans*, correspondant à la formule suivante :



Nous n'avons pas trouvé avec les acides aminés que nous avons étudiés la forme *cis* isolée à l'état cristallin dans le cas du complexe  $(\text{Cu glycine}_2)$



par R. A. Condrate, Kazuo Nakamoto (<sup>3</sup>). Le nombre des molécules d'eau de cristallisation a été déterminé au laboratoire pour tous les complexes cités, afin de fixer la concentration; les résultats ne sont pas toujours en accord avec ceux indiqués par Pfeiffer. Les tableaux suivants donnent un résumé de nos résultats expérimentaux.

## Complexes étudiés.

Tableau.

Cu [d (—) alanine] <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	6
Cu [l (+) amino-2 butanoïque] <sub>2</sub> , 1 1/2 H <sub>2</sub> O .....	7
Cu [d (—) valine] <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	9
Cu [l (—) sérine] <sub>2</sub> , 1 1/2 H <sub>2</sub> O .....	10
Cu [l (—) tyrosine] <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	4
Cu [l (—) proline] <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	2
Cu [l (+) norvaline] <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	8
Cu [d (—) isolencine] <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	1
Cu [l (—) phénylalanine] <sub>2</sub> , 1/2 H <sub>2</sub> O .....	3

Tableau.

Ni [d (—) alanine] <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O .....	11
Ni [l (+) amino-2 butanoïque] <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O .....	12
Ni [d (—) valine] <sub>2</sub> , 5 H <sub>2</sub> O .....	13
Ni [l (—) sérine] <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O .....	14
Ni [l (—) tyrosine] <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O .....	5
Ni [l (—) proline] <sub>2</sub> , 3 1/2 H <sub>2</sub> O .....	15

[M], pouvoir rotatoire moléculaire, exprimé en degrés.

[ε], coefficient d'extinction moléculaire; λ, longueur d'onde exprimé en manomètres.

λ (nm).	1.		2.		3.		4.		5.	
	[ε].	[M].	[ε].	[M].	[ε].	[M].	[ε].	[M].	[ε].	[M].
200.....	2 120	—	1 250	—	10 800	—	40 000	—	23 000	—
210.....	2 300	—	1 500	—	9 025	—	15 000	—	9 700	—
220.....	3 350	—	2 250	—	3 575	—	18 000	—	11 600	—
230.....	4 050	—	3 300	—	2 540	—	12 500	—	7 500	—
240.....	3 870	—	3 900	—	2 430	—	5 800	—	3 000	—
260.....	2 000	—	2 800	—	1 400	—	3 900	—	1 300	—4 620
270.....	1 100	+880	1 950	—	850	—	4 000	—	2 450	—2 950
310.....	12	+360	200	—420	—	—140	130	—45	85	—1 460
320.....	12	+240	80	—345	—	—80	100	—270	12,5	—1 360
370.....	12	—45	1,7	—196	15	+25	40	—170	14,5	—865
500.....	21	—630	13	—205	15,5	+510	30	+650	3	—295
520.....	30	—660	22	—310	20	+555	42	+730	3	—245
540.....	39	—560	33	—465	25	+530	52	+700	3,6	—205
600.....	56	+180	50	—670	36,5	—50	62	—170	6	—107
660.....	48,5	+820	40	—80	31	—770	47	—1120	6	—22
680.....	43,5	+865	33	+100	27,5	—850	42	—1250	5,5	+54
700.....	38	+810	28	+220	24,5	—795	38	—1190	4,9	+40
750.....	20	+470	175	+325	20	—510	29	—800	2,4	+100
800.....	—	+230	10,2	+285	—	—290	—	—420	2,3	+195
820.....	—	+180	8,3	+265	—	—200	—	—290	2,5	+210
860.....	—	+110	5,5	+200	—	—90	—	—170	3,4	+235
910.....	—	+70	2,8	+150	—	—70	—	—100	—	+180
285.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—1 375
295.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—1 640
305.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—1 440
470.....	—	—248	—	—	—	—	—	—	—	—
590.....	—	—700	—	—	—	—	—	—	—	—



$\lambda$ (nm).	6.		7.		8.		9.		10.	
	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].
200.....	2 450	—	2 250	—	5 230	—	1 750	—	22 500	—
220.....	4 550	—	3 900	—	5 100	—	4 100	—	43 000	—
230.....	5 600	—	4 900	—	5 175	—	5 300	—	51 000	—
240.....	5 100	—	4 600	—	4 875	—	5 100	—	47 000	—
310.....	7,4	+400	135	—885	154	—410	32	+ 615	500	— 478
410.....	4,6	+ 15	46	—104	12	— 35	4,6	— 25	4	+ 32
500.....	12,7	—141	46	+245	21	+230	17	— 505	10	+ 280
520.....	20,7	—155	52	+280	28,5	+260	28,5	— 540	16,5	+ 325
540.....	31	—142	60	+248	36,5	+235	39	— 455	25	+ 325
600.....	52	— 23	77	— 95	53	— 75	60	+ 205	45	+ 50
660.....	48,5	+178	64	—472	48	—390	47	+ 880	38	— 365
680.....	36	+242	58	—510	44	—425	41	+ 930	33	— 435
700.....	30,3	+235	51	—485	36	—415	35	+ 855	28	— 455
730.....	23,5	+195	45	—390	31	—345	26	+ 650	21	— 400
820.....	—	+ 71	—	—125	—	—120	—	+ 200	8,5	— 160
910.....	—	+ 41	—	— 68	—	— 75	—	+ 100	3	— 85

$\lambda$ (nm).	11.		12.		13.		14.		15.	
	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].	[ $\varepsilon$ ].	[M].
200.....	1 450	—	3 100	—	2 100	—	2 650	—	2 900	—
260.....	26	—	40	—	75	+932	53	—	36	—1 880
330.....	10	+113	14,5	—445	32	+285	12	— 315	10	— 862
380.....	8,5	+ 28	8,7	—225	17,5	+150	9,7	— 152	7	— 610
460.....	0,80	— 40	0,53	— 70	6,6	+ 55	0,88	— 38	0,60	— 365
480.....	0,70	— 52	0,36	— 42	6,0	+ 40	0,71	— 16	0,46	— 337
540.....	1,8	— 78	0,93	+ 17	7,0	+ 4	2,4	+ 25	1,9	— 285
580.....	3,9	— 78	3,8	+ 26	8,0	0	4,3	+ 29	3,1	— 230
600.....	4,0	— 83	4,5	+ 37	9,0	— 4	5,0	+ 34	3,8	— 203
640.....	3,6	—108	4,0	+ 80	8,0	— 33	4,3	+ 67	3,7	— 181
700.....	2,1	—160	2,2	+156	5,0	— 87	2,5	+ 132	1,8	— 160
750.....	1,4	—198	1,6	+208	4,5	—126	1,9	+ 166	1,2	— 139
800.....	2,0	—239	2,1	+264	5,2	—157	2,5	+ 230	1,5	— 149
830.....	2,6	—246	3,3	+279	6,2	—165	3,3	+ 236	2,1	— 151
860.....	3,5	—233	4,0	+263	7,4	—164	4,4	+ 235	2,8	— 162
910.....	5,0	—183	5,4	+221	8,5	—139	5,8	+ 178	3,6	— 195

L'ensemble de nos mesures permet les conclusions suivantes :

1° La bande d'absorption du métal, située dans le rouge, attribuée [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)] aux transitions de l'état fondamental  $^3\Gamma_2$  (F) à l'état  $^3\Gamma_4$  (F) pour le nickel et de l'état fondamental  $^2\Gamma_3$  (D) à l'état  $^2\Gamma_5$  (D) pour le cuivre est rendue optiquement active par la chélation des deux molécules d'un acide aminé possédant une assymétrie de configuration.

2° Les effets Cotton des bandes d'absorption situés dans le rouge sont de signes opposés pour les complexes du cuivre et du nickel.

3° Tous les acides aminés utilisés, à l'exception de la proline, donnent un effet Cotton de même signe dans la bande d'absorption dans le rouge lorsqu'ils ont la même configuration absolue, ainsi que l'avait indiqué



Pfeiffer. Nos résultats montrent cependant que la proline fait exception à la proposition précédente. La bande d'absorption du composé cuivrique de la *l* (—) proline a un maximum à 595 nm à peine déplacé par rapport à celui des autres composés (600 à 610 nm). Son effet Cotton est fortement positif et les tentatives que Pfeiffer a faites pour rattacher ce cas à la règle générale ne sont pas valables.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) M. BILLARDON, *Thèse; Annales de Physique*, 1962, p. 233.

(<sup>2</sup>) P. PFEIFFER et W. CHRISTELEIT, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie*, 1937, p. 197.

(<sup>3</sup>) R. A. CONDRATE et KAZVO NAKAMOTO, *J. chem. Phys.*, 1965, p. 2550.

(<sup>4</sup>) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 1955, p. 1362.

(<sup>5</sup>) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 1956, p. 887.

(Laboratoire des Recherches physiques, Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



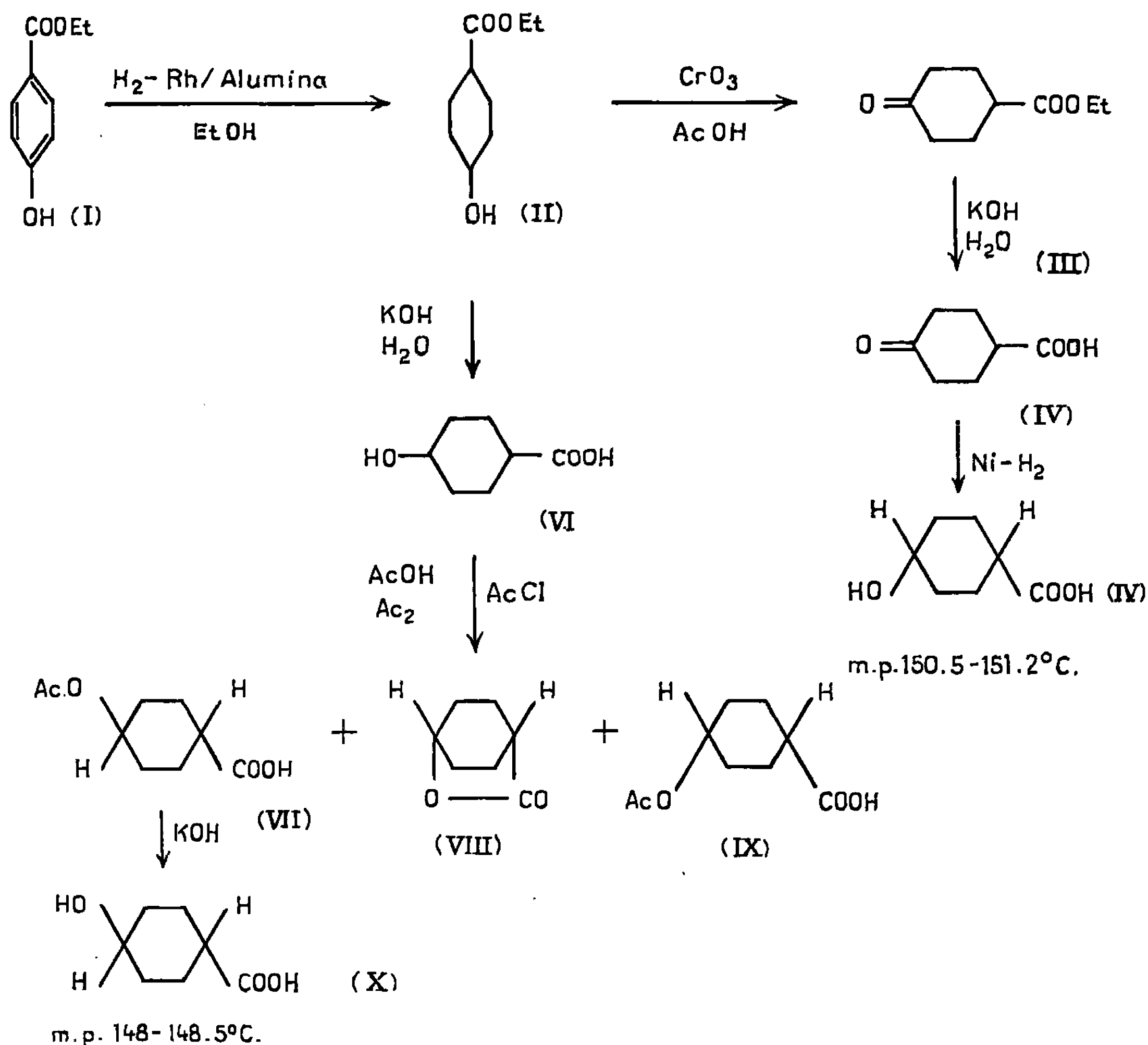
CHIMIE PHYSIQUE. — *La séparation des isomères géométriques par l'aérochromatographie.* Note (\*) de M. PLUTARQUE PAPAÏOANNOU, présentée par M. Paul Pascal.

Le but de notre investigation a été de développer une méthode pour la séparation des isomères géométriques qui résultent de l'hydrogénation du *p*-hydroxybenzoate d'éthyle. On a utilisé le succinate de diéthylèneglycol sur du « chromosorb blanc » (1) pour cette séparation et montré que l'hydrogénation en question n'est pas stéréospécifique.

Le présent travail a été fait dans le laboratoire du Professeur F. T. Tyson, Temple University (U. S. A.), qui nous a suggéré cette recherche.

Le travail préliminaire a consisté à réaliser 1° la synthèse des isomères purs, c'est-à-dire des acides *trans*-4-hydroxycyclohexane-carboxylique et *cis*-4-hydroxycyclohexane-carboxylique et 2° l'amélioration des synthèses permettant d'obtenir des rendements plus élevés.

Les différentes réactions effectuées sont schématisées dans le tableau ci-après :



Température de la colonne : 235°C; température du point d'injection : 285°C; vitesse d'écoulement : 80; grandeur de l'échantillon : 5; réchauffeurs du tube de jonction : 235°C; pression d'entrée : 15; courant de la cellule : ...



La discussion détaillée des réactions indiquées ci-dessus est contenue dans les travaux [(<sup>2</sup>) à (<sup>6</sup>)]; nous avons développé aussi (<sup>2</sup>) une préparation améliorée de l'hydroxy-éther (II) donnant un rendement de 73 % (<sup>2</sup>).

Les éthers éthyliques des acides *cis* et *trans*-4-hydroxycyclohexanecarboxylique étaient employés dans le but de faciliter la séparation par chromatographie gazeuse (point d'ébullition des éthers : 97-100°C sous pression de 3 mm).

La raison du choix de la phase liquide (stationnaire) dans la chromatographie gazeuse est due à des facteurs semi-théoriques : les isomères considérés sont des composés polaires, donc une phase polaire liquide devrait être satisfaisante.

Un facteur important à considérer est la stabilité de la phase liquide à la température de régime de la colonne. Les points élevés d'ébullition des isomères considérés indiquent en effet qu'on doit utiliser une phase liquide restant stable à des températures élevées, dépassant 200°C.

Les liquides satisfaisant aux conditions précitées ne sont pas nombreux. On en a utilisé un certain nombre dont le plus favorable a été le succinate de diéthylèneglycol (<sup>7</sup>), qui permet d'opérer jusqu'à 250°C.

L'instrument utilisé a été construit dans notre laboratoire (<sup>2</sup>) et il présente une souplesse maximale des contrôles.

*Préparation de la colonne.* — Une solution de 20 g de dérivé succinique du diéthylèneglycol dans 200 ml environ de dichlorométhane a été lentement ajoutée, avec agitation continue, à 100 g de « chromosorb » blanc (support intérieur). La pâte molle qui en a résulté a été agitée à la température ordinaire jusqu'à ce que la plus grande partie du solvant ait été évaporée et elle a été ensuite chauffée dans un four approprié à 80°C pendant 2 h. On a obtenu une poudre sèche qu'on a criblée, et recueilli 63 g de matériel qui a pu passer au tamis de 30 mailles, mais non à travers celui de 60 mailles.

Le mélange a été uniformément introduit dans des tubes de cuivre de 6 pieds  $\times$  1/4 inch (pouce) de diamètre extérieur ou de 12 pieds  $\times$  1/4 inch de diamètre extérieur, à l'aide d'un vibreur électrique. Les deux bouts du tube ont été bouchés par un petit tampon de coton de verre, le tube a été enroulé et introduit dans l'appareil. La colonne a été conditionnée (par de l'azote passant à travers celle-ci) pour 48 h à 225°C.

*Stabilité de la colonne.* — On a choisi un mélange (1 : 1 en poids des éthers éthylique et méthylique de l'acide benzoïque pour contrôler la stabilité de la phase liquide d'éther succinique du diéthylèneglycol. Les deux chromatogrammes obtenus au cours d'un intervalle de sept mois n'ont montré que des changements mineurs se sont seulement produits. Les temps de rétention des éthers méthyl-et-éthyl benzoïques avaient



diminué de 30 s (changement de l'ordre de moins de 2 %), ce qui indique une petite perte de la phase stationnaire.

*Contrôle de la température.* — La température de régime maximale de la colonne a été de 250°C; mais, le *cis*- et les *trans*-éthers se sont cependant décomposés à cette température, comme il a été indiqué par les chromatogrammes obtenus. Au-dessous de 230°C, on n'a pu obtenir de sommets sur la courbe de distillation, même si la température de la zone d'injection a été portée à 350°C; à de plus hautes températures de la zone d'injection, les éthers se sont décomposés.

Le meilleur résultat a été obtenu avec une colonne à la température de 235°C et de 285°C au point d'injection. Sous ces conditions, il n'y a pas eu de décomposition; une bonne séparation a été obtenue et les résultats sont devenus reproductibles.

*Longueur de la colonne.* — Une colonne de 6 pieds et une colonne de 12 pieds ont été utilisées dans des conditions expérimentales identiques,

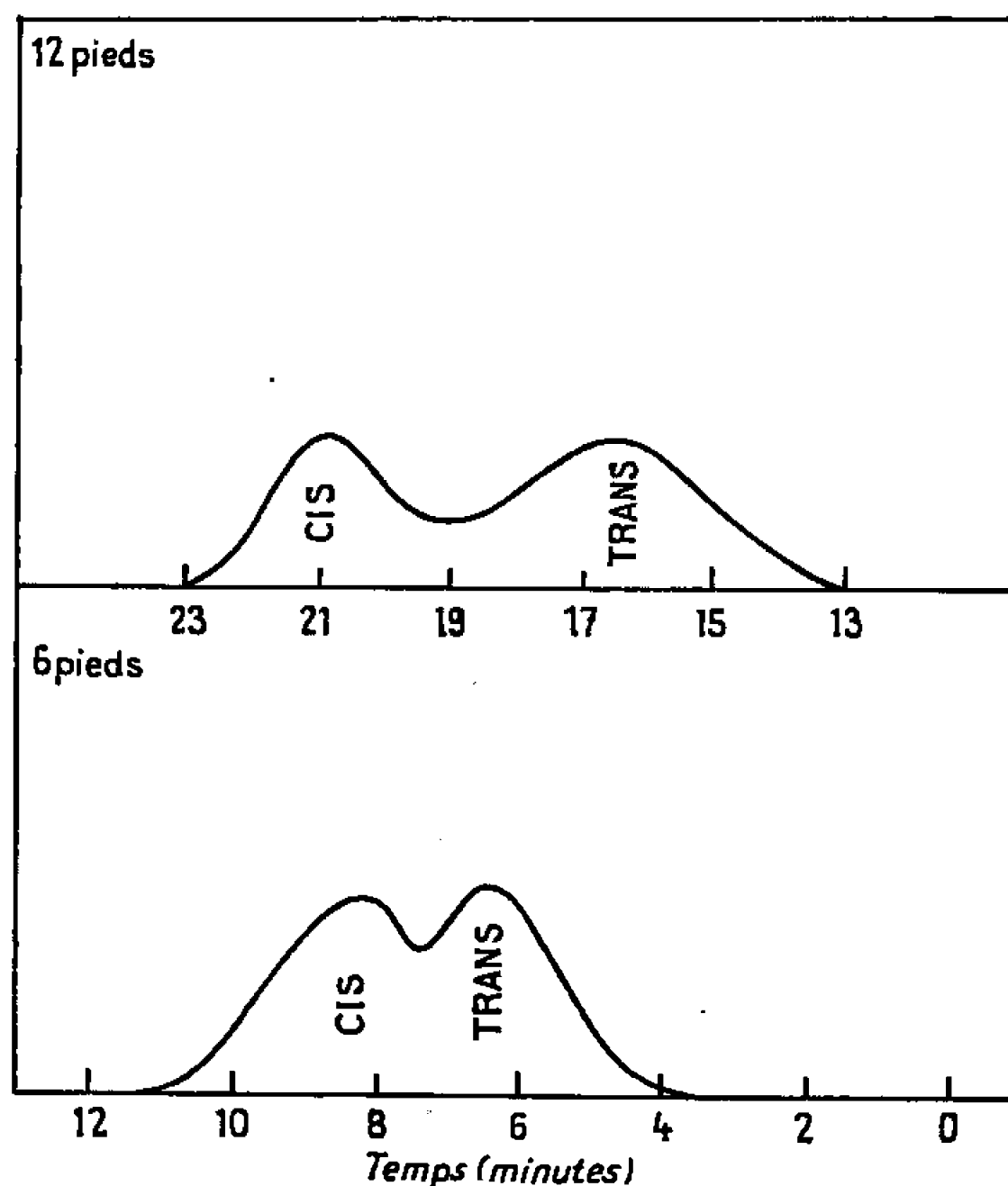


Fig. 1. — Effet de la longueur de la colonne sur la séparation des isomères de l'éther éthylique de l'acide hydroxycyclohexane carboxylique.

à l'exception de la pression d'entrée, laquelle a été nécessairement supérieure dans le cas de la colonne de 12 pieds. Les résultats obtenus montrent que la colonne de 12 pieds donne une séparation meilleure. La vitesse d'écoulement a été dans les deux cas, de 80 ml He/mn. Les résultats sont indiqués sous forme graphique dans la figure 1.



*Résultats.* — Nous avons encore utilisé notre colonne à la séparation *p*-hydroxybenzoate d'éthyle. On observe les temps de rétention suivants pour les divers composés essayés :

Éther éthylique de l'acide 4-hydroxycyclohexanecarboxylique : 21 mn ; de l'acide *p*-hydroxybenzoïque : 18 mn ; de l'acide *trans*-éthyl-4-hydroxycyclohexanecarboxylique : 16 mn 50 s ; de l'acide *p*-méthoxybenzoïque.

Il a été observé que pour des composés structuralement similaires, le temps de rétention augmente avec l'augmentation de la polarité, autrement dit, le temps de rétention de l'éther éthylique de l'acide *p*-hydroxybenzoïque est plus long que celui de l'éther de l'acide *p*-méthoxybenzoïque ; de même celui de l'isomère *cis* est plus long que celui de l'isomère *trans* plus symétrique. Ce comportement était attendu, puisqu'une phase liquide polaire avait été employée.

En partant d'un mélange de deux isomères, obtenus par l'hydrogénation (II), on trouve des résultats identiques à ceux qui ont été obtenus à partir d'un mélange 1 : 1 de *cis*- et *trans*-isomères. Ceci montre que, sous les conditions considérées, cette hydrogénation n'est pas stéréospécifique.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) Fabriqué par la F. E. M. Scientific Corporation.

(2) P. C. PAPAIOANNOU, *Use of Gas-Liquid Chromatography for the Separation of the Geomeirical Isomers Resulting from the Hydrogenation of Ethyl p-hydroxybenzoate*, (M. A. Thesis, Temple University, Philadelphia, U. S. A., May 1961).

(3) G. R. GUPTA, *Detection of the Products formed by the Action of Hydrogen and Various Catalysts upon Ethyl p-hydroxybenzoate* (M. A. Thesis, Temple University, June 1958).

(4) E. HARDEGGER, P. A. PLATTNER et F. BLANC, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 797.

(5) L. N. OWEN et P. A. ROBINS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 326.

(6) N. R. CAMPBELL et J. H. HUNT, *Ibid.*, 1950, p. 1379.

(7) Disponible par la Wilkens Instrument et Research, Inc.

(1, rue Moschonission, Athènes, 814, Grèce.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure du graphite précipité à partir d'une austénite pure.* Note (\*) de M. PAUL GENDREL, présentée par M. Georges Chaudron.

Le carbone libre, précipité vers  $1000^{\circ}\text{C}$  à partir d'une solution solide fer-carbone pure, est constitué en réalité de graphite hexagonal et de carbone turbostratique. Ce phénomène, qui constitue un cas intermédiaire entre le graphite des fontes et le pyrocarbone obtenu dans la même zone de températures, peut s'interpréter par un développement orienté des germes de graphite le long des plans octaédriques de l'austénite et, au contraire, par un développement désorienté dans les autres cas.

Diverses observations antérieures nous avaient permis de caractériser la présence de carbone turbostratique dans le graphite précipité en phase solide dans un alliage (Fe-C) pur <sup>(1)</sup>. Ce travail se rapporte à l'examen par diffraction X, de la structure du carbone libre obtenu dans les condi-

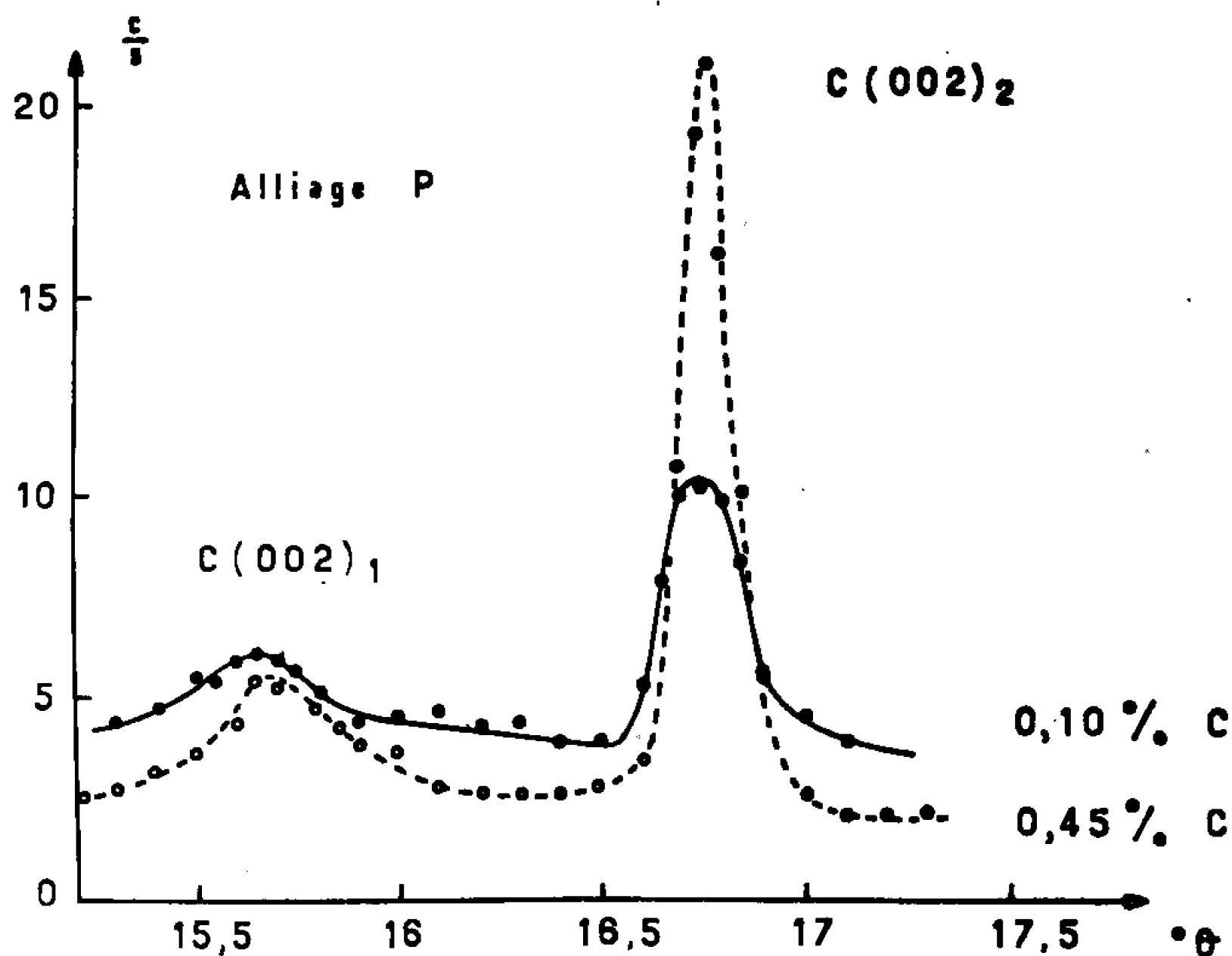


Fig. 1. — Raies (002) du carbone libre précipité à partir de deux austénites pures. Les profils non corrigés, relatifs au carbone turbostratique  $C(002)_1$  et au graphite  $C(002)_2$ , sont complètement résolus. Rayonnement  $\text{Fe K}\alpha$ .

tions qui suivent : Un échantillon de fer, purifié soit par traitement à haute température sous  $\text{H}_2$ , puis sous vide et désigné par P, soit par la méthode de la zone fondue et désigné par ZF, est carburé lentement à  $1100^{\circ}\text{C}$  par un mélange  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ , jusqu'à ce que la teneur en carbone de la solution solide soit proche de la solubilité maximale. On abaisse alors la température à  $1000^{\circ}\text{C}$ , de manière à sursaturer l'austénite et précipiter le carbone en excès. L'échantillon est maintenu à cette température pendant un temps variable, puis trempé.



Dans ces conditions, la teneur en carbone libre est faible et l'analyse radiocristallographique effectuée sur l'alliage brut de trempe, porte essentiellement sur la raie (002). Les spectres enregistrés par points et comptage des impulsions, présentent un dédoublement C (002)<sub>1</sub> et C (002)<sub>2</sub> du profil, caractéristique de la coexistence de deux variétés de carbone cristallographiquement bien différenciées, comme en témoigne l'exemple de la figure 1. La position de ces deux composantes, mesurées à partir de la

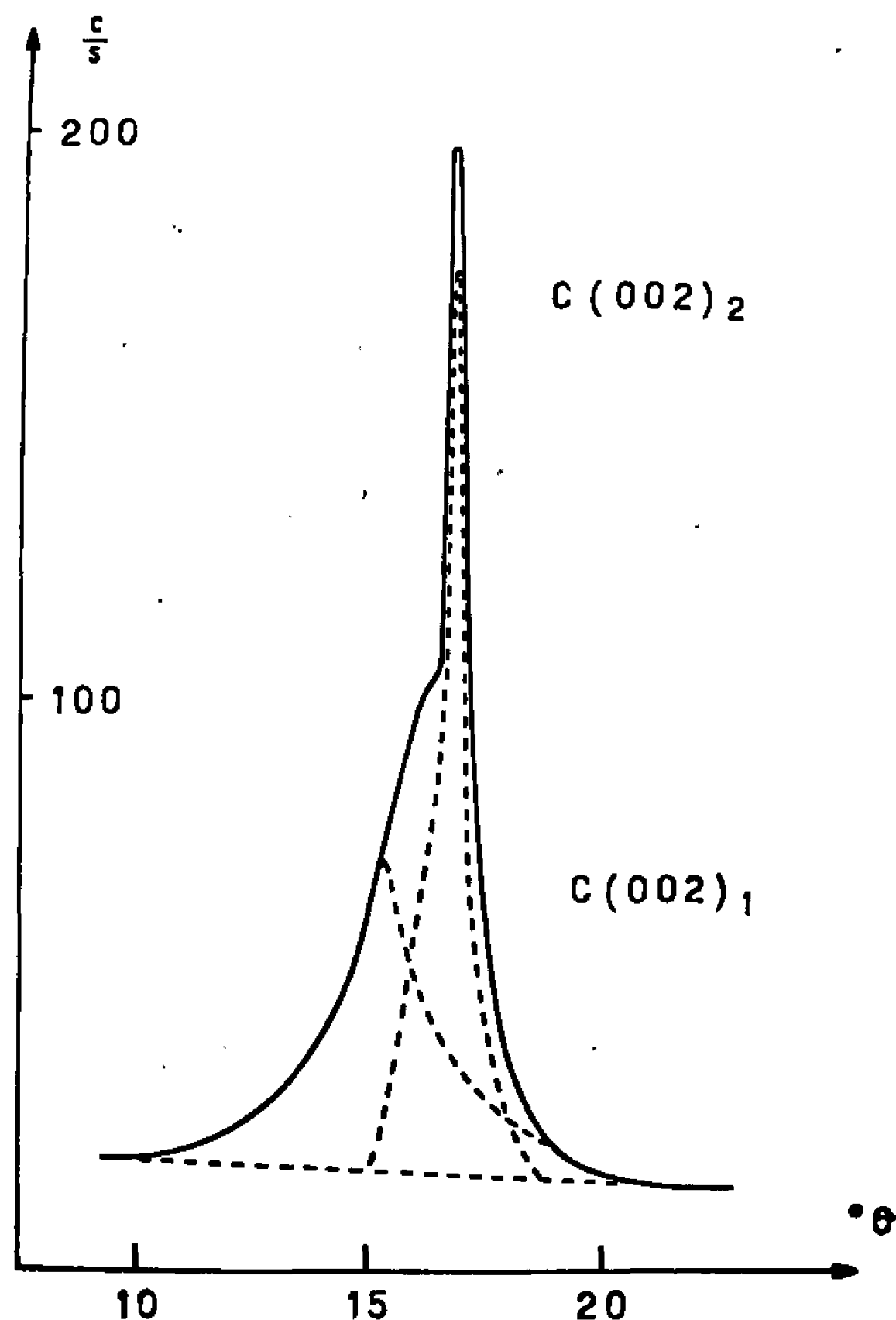


Fig. 2. — Coexistence des phases carbone turbostratique C (002)<sub>1</sub> et graphite hexagonal C (002)<sub>2</sub> dans la couche de carbone déposée à 1000°C à la surface d'un alliage (Fe-C) pur. Rayonnement Co-K<sub>α</sub>. Ouverture de la fente d'analyse : 0°,02.

réflexion (10 $\bar{1}$ 1) d'un monocristal de quartz  $\alpha$ , prise comme étalon, permet d'évaluer, avec une précision de  $6 \cdot 10^{-2}$ , le taux de graphitisation  $g$  de chaque forme [celui-ci est défini comme étant le nombre relatif de couches graphitiques dans les empilements (<sup>2</sup>)]. L'espacement moyen observé  $d$  (002)<sub>1</sub> des feuillets de la phase turbostratique ( $g_1 = 0$ ) est légèrement supérieur à la valeur couramment admise de 3,44 Å. Cet écart est dû, au moins en partie, à l'approximation des corrections effectuées : la contribution des effets de polarisation, de diffusion incohérente et de diffusion cohérente anormale, déplaçant le domaine de réflexion, peu intense par rapport au fond de diffusion continue, du côté des petits angles de diffraction (<sup>3</sup>).



La position et la forme du profil C (002)<sub>2</sub> sont voisines de celles qu'on observe avec le graphite hexagonal;  $g_2$  est proche de l'unité (voir tableau I) et correspond à celui que nous avons pu déterminer, à titre de comparaison, à l'aide du graphite de fontes grises de diverses nuances.

Le calcul des concentrations pondérales  $x_1$  et  $x_2$  relatives à chacune des deux formes, à partir des intensités  $I_1$  et  $I_2$ , conduit à l'expression

$$\frac{I_1}{I_1 + I_2} = \frac{x_1}{x_1 + \lambda x_2}.$$

L'évaluation du coefficient  $\lambda$ , égal à 1,18 a été effectuée expérimentalement à l'aide d'une série de témoins. Le tableau I groupe les résultats

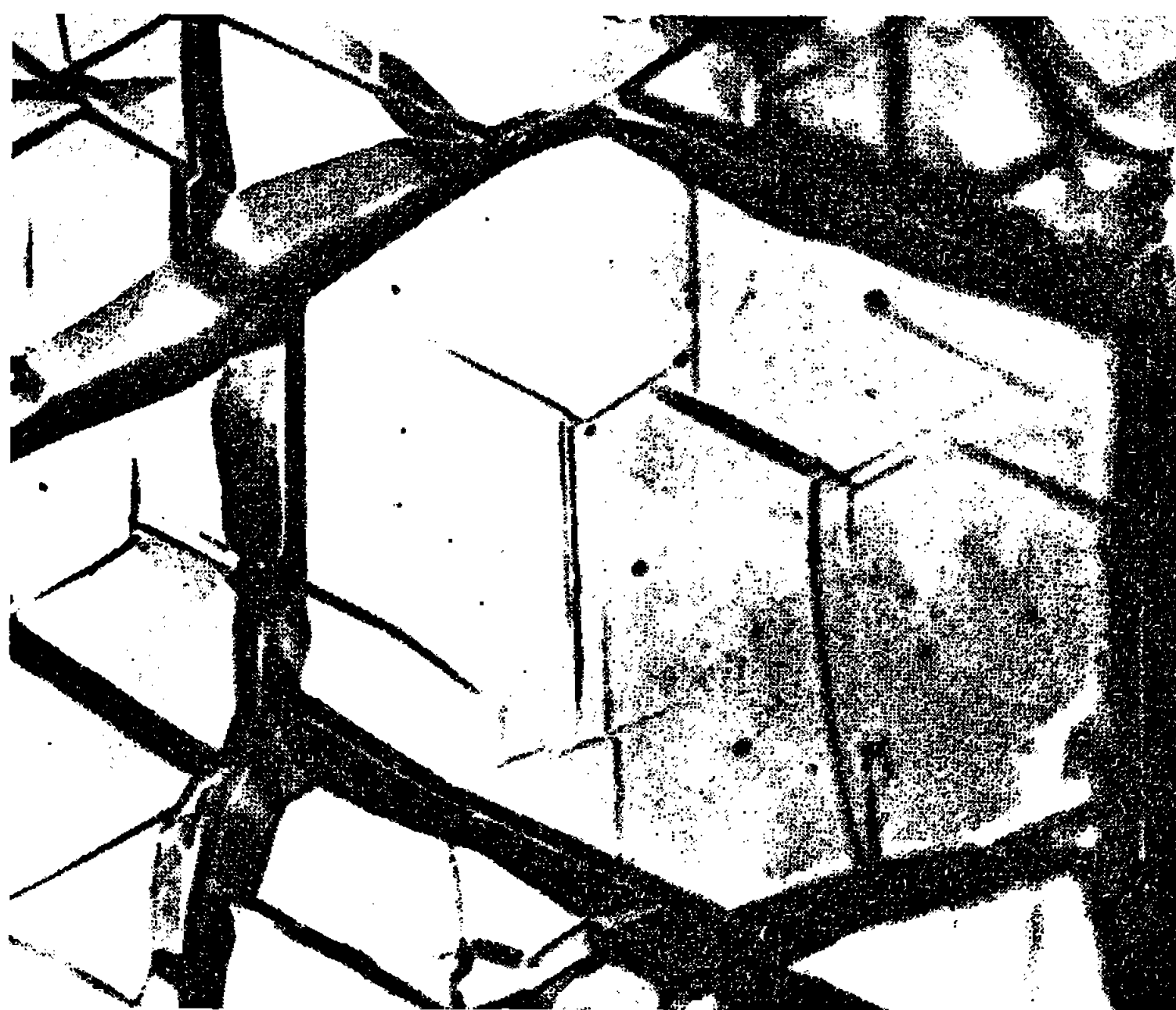


Fig. 3. — Croissance d'aiguilles de graphite à la surface d'un grain d'austénite.  
Sans attaque. Contraste interférentiel. ( $G \times 700$ .)

obtenus pour divers temps de recuit à 1000°C, soit  $t_{1000}$ . L'étude du mode de précipitation et de développement des germes se trouve facilitée par l'observation du phénomène à la surface de l'alliage. Ainsi le diagramme de la figure 2, obtenu par réflexion du rayonnement X sur le dépôt superficiel au début de sa formation, confirme la présence simultanée des deux phases. La grande intensité des figures de diffraction autorise alors une exploitation plus complète des spectres. De plus, l'examen de cette couche, possible par métallographie, révèle (fig. 3), un arrangement hexagonal caractéristique des aiguilles de carbone au cours de leur croissance à la surface de certains grains de l'alliage support.



TABLEAU I.

Nuance.	% C libre.	$t_{1000}$ (h).	$g_2$ .	% $x_1$ .
ZF.....	0,50	1	0,98	25
P.....	0,10	1	0,97	31,5
ZF.....	0,09	1	1,00	25
P.....	0,45	1,5	0,98	23
P.....	0,44	6	0,97	39,5
P.....	0,35	6	0,95	34
P.....	0,34	7	0,98	31
P.....	0,19	28	0,95	33
ZF.....	0,32	48	0,95	66
ZF.....	0,27	48	1,00	62

Cette observation suggère l'idée d'un développement puis d'une organisation préférentielle des feuillets de graphite parallèlement à certains plans privilégiés de l'austénite. En particulier, les sites de nucléation possibles le long des plans (111) occupent des sommets d'hexagones dont les distances (1,47 Å) sont très proches de celles des atomes de carbone dans les plans de base du graphite (1,42 Å). Une preuve expérimentale de cette hypothèse est tentée actuellement et également, il serait intéressant de se rendre compte du rôle joué par l'extrême pureté du métal de départ.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) P. GENDREL, *Mém. Se. Rev. Met.*, 60, 1963, p. 461.

(<sup>2</sup>) J. MAIRE et J. MERING, *Industrial Carbon and Graphite*, Society of chemical Industry, Londres, 1957, p. 204.

(<sup>3</sup>) R. E. FRANKLIN, *Acta. Cryst.*, 4, 1951, p. 253.

(Laboratoire de Chimie du Professeur Jacqué,  
École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5<sup>e</sup>.)



MÉTALLURGIE. — *Une méthode de détermination des coefficients de partage théoriques. Application au système aluminium-yttrium.* Note (\*) de M. LUMÍR KUČAŘ, présentée par M. Georges Chaudron.

On propose une méthode mathématique pour la détermination analytique d'une fonction approchée représentant les courbes de solidus et de liquidus, dans le diagramme d'équilibre binaire aluminium-yttrium. Le diagramme est tracé dans le domaine des très faibles concentrations, suivant de nouvelles représentations semi-logarithmique et bilogarithmique. On détermine le coefficient de partage théorique de l'yttrium dans l'aluminium,  $k_0 = 0,02$  pour les alliages très dilués.

Dans la méthode de la zone fondue, on définit, à partir du diagramme d'équilibre, le coefficient de partage théorique  $k_0$  comme le quotient des concentrations de l'élément d'alliage correspondant à la courbe de solidus  $C_s$  et de liquidus  $C_L$  pour une même température,  $k_0 = C_s/C_L$ . Comme nous l'avons précédemment montré (<sup>1</sup>), il existe une relation fonctionnelle entre le coefficient de partage théorique ainsi défini et la température  $k_0 = f(T)$ ,

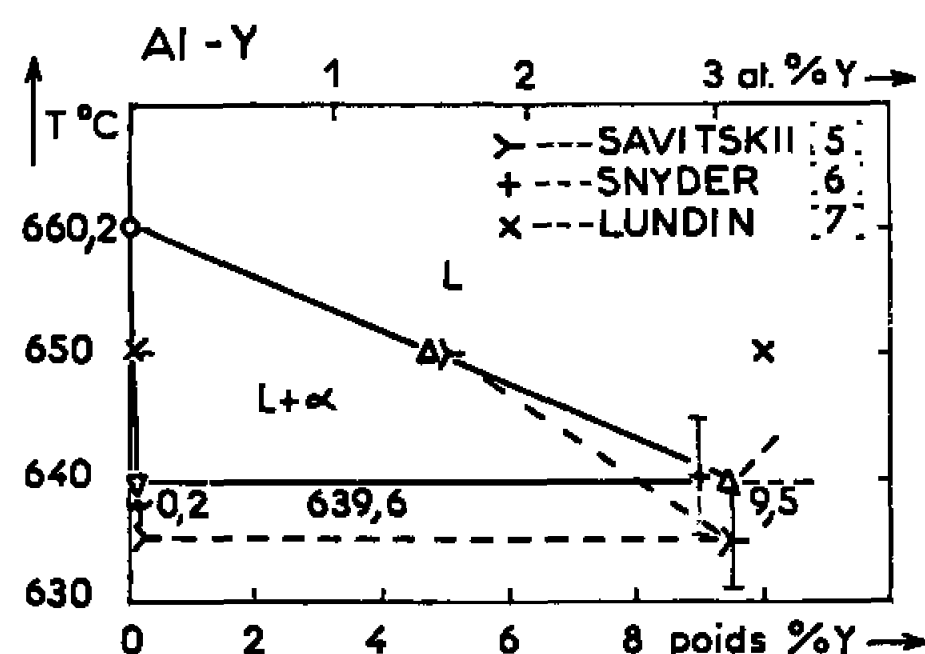


Fig. 1.

ou bien la concentration  $k_0 = \varphi(C)$ . Dans la plupart des systèmes, on ne connaît pas, dans la région intéressante pour la purification par zone fondue, l'allure des courbes du diagramme binaire. Il apparaît donc intéressant de calculer leurs représentations analytiques et d'étudier la possibilité de leur extrapolation dans le domaine de très faibles concentrations.

Dans la présente méthode, on détermine une représentation mathématique des courbes de solidus et de liquidus, qui peuvent généralement être représentées par des fonctions du second degré. Pour déterminer l'équation des courbes, il est nécessaire de rassembler toutes les valeurs expérimentales données par les différents auteurs dans un tableau que nous appellerons tableau de départ. On les reporte ensuite dans un diagramme et l'on contrôle la validité des différents points par un calcul thermodynamique. A partir des points retenus, on détermine l'équation de la courbe de liquidus et de solidus, par la méthode des moindres carrés, ou par une autre méthode mathématique.



$$(1) \quad \Delta T_m = \frac{(1 - k_0) N_l}{\frac{\Delta H_F}{RT_F^2}},$$

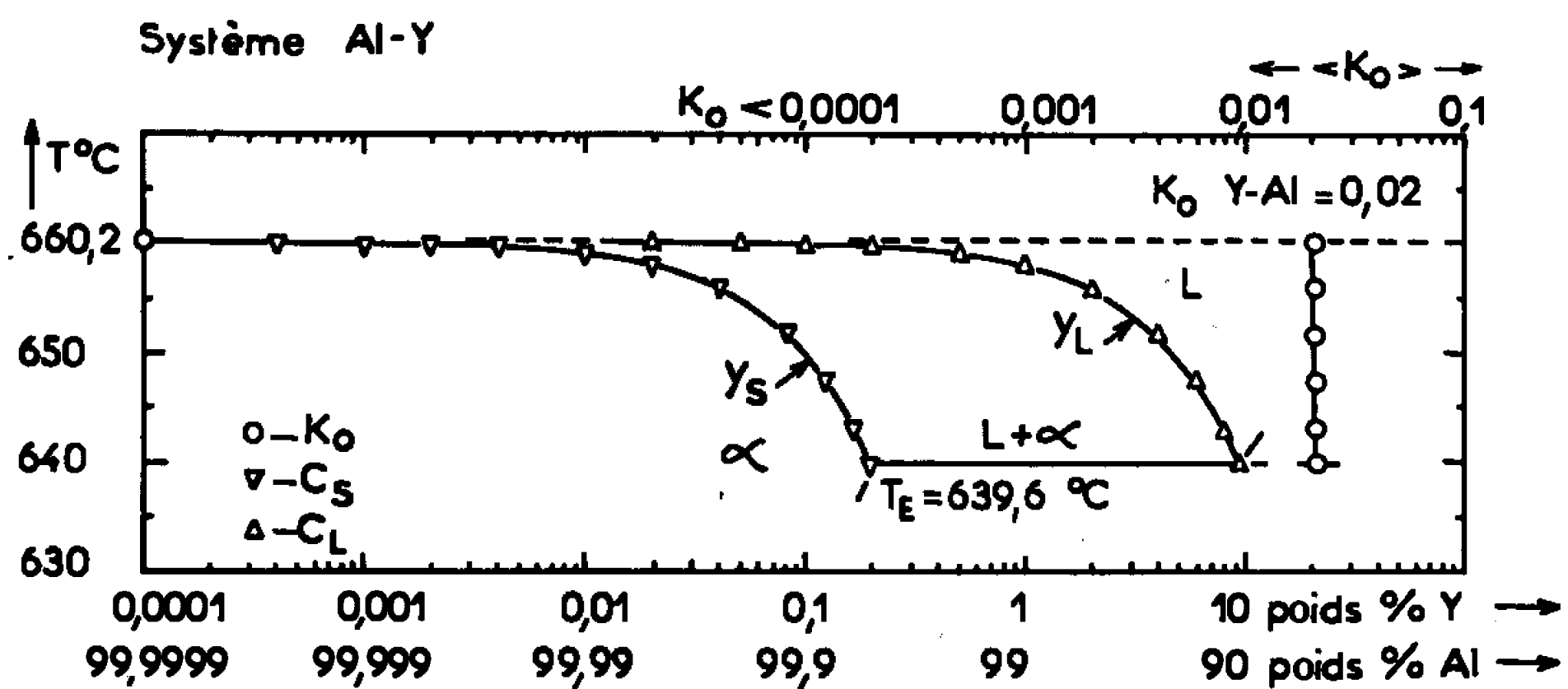
où

$\Delta H_F$ , chaleur latente de fusion (cal/mole);

$R$ , constante des gaz parfaits (cal/°K);

$T_F$ , température de fusion du solvant pur (°K);

$N_L$ , fraction molaire de l'élément d'alliage.



**Fig. 2.**

On peut aussi par cette relation contrôler la température eutectique (ou péritectique), ce qui a déjà permis une vérification de la plupart des systèmes binaires à base d'aluminium [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)]. L'établissement d'un programme de calculs doit permettre d'effectuer ceux-ci avec une machine, non seulement plus rapidement, mais aussi avec une meilleure précision.

Nous allons montrer pratiquement l'application de la méthode décrite, dans le système aluminium-yttrium. Dans le tableau de départ I,

## TABLEAU I.

Concentrations exprimées en poids %.							
T (°C).	Savitskii (5).		Snyder (6).	Lundin (7).		Valeurs choisies.	
	C <sub>S</sub> .	C <sub>L</sub> .	C <sub>L</sub> .	C <sub>S</sub> .	C <sub>L</sub> .	C <sub>S</sub> .	C <sub>L</sub> .
660,2.....	—	—	—	—	—	0	0
650.....	—	5	—	0,1	10	0,1	4,8
640 ± 5.....	—	—	9	—	—	—	—
639,6.....	—	—	—	—	—	0,2	9,5
635 ± 5.....	0,2	9,5	—	—	—	—	—
	(0,3)						



sont rassemblées les valeurs expérimentales de Savitskii, Terekhova et Tsikalov (<sup>5</sup>), Snyder (<sup>6</sup>), Lundin et Klodt (<sup>7</sup>), ainsi que les valeurs choisies par l'auteur. Le diagramme aluminium-yttrium est donné dans la figure 1.

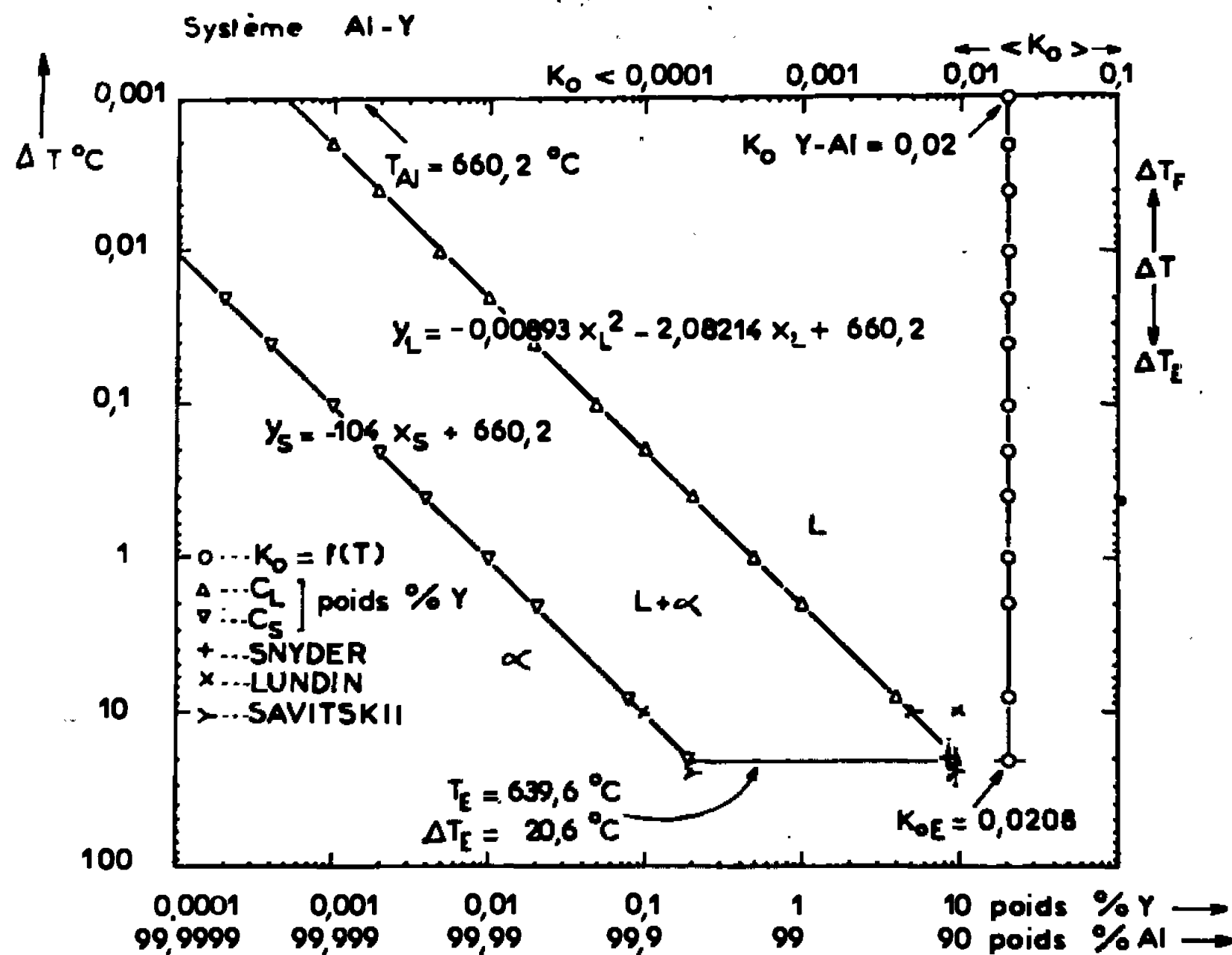


Fig. 3.

A partir des valeurs du tableau I, on a d'abord calculé la courbe de liquidus :

$$Y_L = -0,00893x_L^2 - 2,08214x_L + 660,2.$$

Pour le solidus, on trouve une fonction linéaire :

$$Y_S = -104x_S + 660,2.$$

Ces deux équations sont valables depuis le point de fusion de l'aluminium,  $T_F = 660,2^\circ\text{C}$  jusqu'à la température eutectique  $T_E = 639,6^\circ\text{C}$ . A partir de ces équations, on a calculé les valeurs du tableau final II.

TABLEAU II.

$T_D$ $y_S = y_L$ (°C).	$C_L$ (poids %).	$C_S$ (poids %).	$k_0 = \frac{C_S}{C_L}$	$\Delta T_D = T_F - T_D$ (°C).	$x_L = \frac{N_L}{100}$ (at %).	$\Delta T_{th}$ (°K).
660,2.....	—	—	limite 0,020	—	—	—
660,198.....	0,001	0,00002	0,020	0,002	—	—
660,18.....	0,01	0,0002	0,020	0,020	—	—
659,99.....	0,1	0,0020	0,020	0,20	0,03	0,2
658,12.....	1, —	0,0201	0,0201	2,08	0,306	2,08
651,73.....	4, —	0,0814	0,0203	8,47	1,25	8,46
647,37.....	6, —	0,1232	0,0205	12,83	1,90	12,83
642,97.....	8, —	0,1656	0,0207	17,23	2,57	17,4
639,6.....	9,5	0,198	0,0208	20,6	3,07	20,8



Une nouvelle représentation du diagramme binaire, avec une échelle logarithmique pour l'axe des concentrations est donnée dans la figure 2. Elle permet la détermination des valeurs des concentrations  $C_s$  et  $C_l$  jusque dans le domaine des très faibles concentrations ( $1 \cdot 10^{-6}$  d'yttrium dans l'aluminium). Dans ce même diagramme, on a également représenté la variation du coefficient de partage  $k_0$  et son extrapolation jusqu'à la température de fusion de l'aluminium pur. On a ainsi déterminé la valeur limite du coefficient de partage  $k_0(Y - Al) = 0,020$ . On peut tirer des conclusions supplémentaires en portant les valeurs de  $\Delta T$  et de la concentration en coordonnées bilogarithmiques (fig. 3). Les abaissements de température de fusion ( $\Delta T_0$ ) dus à de petites concentrations de l'élément d'alliage sont ainsi directement accessibles. La variation de  $k_0$  avec  $\Delta T$  montre [bien que ceci apparaisse plus clairement dans d'autres systèmes (1)] que  $k_0$  ne peut être considéré comme constant que pour les faibles abaissements du point de fusion ( $\Delta T < 10^\circ C$ ).

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(1) L. KUCHAR, *Thèse d'Habilitation*, Vysoká Škola báňská, Ostrava, Tchécoslovaquie, mai 1965.

(2) A. HAYES et J. CHIPMAN, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 85.

(3) L. KUCHAR, *Hutnické Listy*, 17, n° 9, 1962, p. 639-648.

(4) L. KUCHAR, *Sbornik věd. prací V. Š. B.*, Ostrava, 10, n° 3, 1964, p. 371-384.

(5) E. M. SAVITSKII, V. F. TEREKHOVA et V. A. TSIKALOV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 4, 1959, p. 1461.

(6) R. L. SNYDER, *Thèse* (85 p.), L. C. Card, Microfilm 6028-81 et *Dissert. Abstr.*, U. S. A. 21, n° 3, 1960, p. 582.

(7) C. E. LUNDIN Jr et D. T. KLODT, *Amer. Soc. Metals. Trans. Quart.*, 54, n° 2, 1961, p. 168.

(École des Mines et de Métallurgie,  
Ostrava, Tchécoslovaquie  
et Centre d'Études de Chimie métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Celluloses à inclusion. Influence du solvant et de la structure de la cellulose sur leur réactivité.* Note (\*) de Mme **JOSETTE SÉBILLE-ANTHOINE**, transmise par M. Georges Champetier.

Étude comparative, par mesure de la vitesse d'acétylation, de l'influence, sur les celluloses à inclusion de benzène et de cyclohexane, de la structure de la cellulose et du solvant intermédiaire dans le procédé d'échanges de solvants.

*Influence de la structure.* — Nous avons étudié les cinétiques d'acétylation des échantillons suivants de cellulose :

A, linters mercerisé, lavé à l'eau, soigneusement séché;

A', linters mercerisé à inclusion de benzène;

F, linters natif, lavé à l'eau, soigneusement séché;

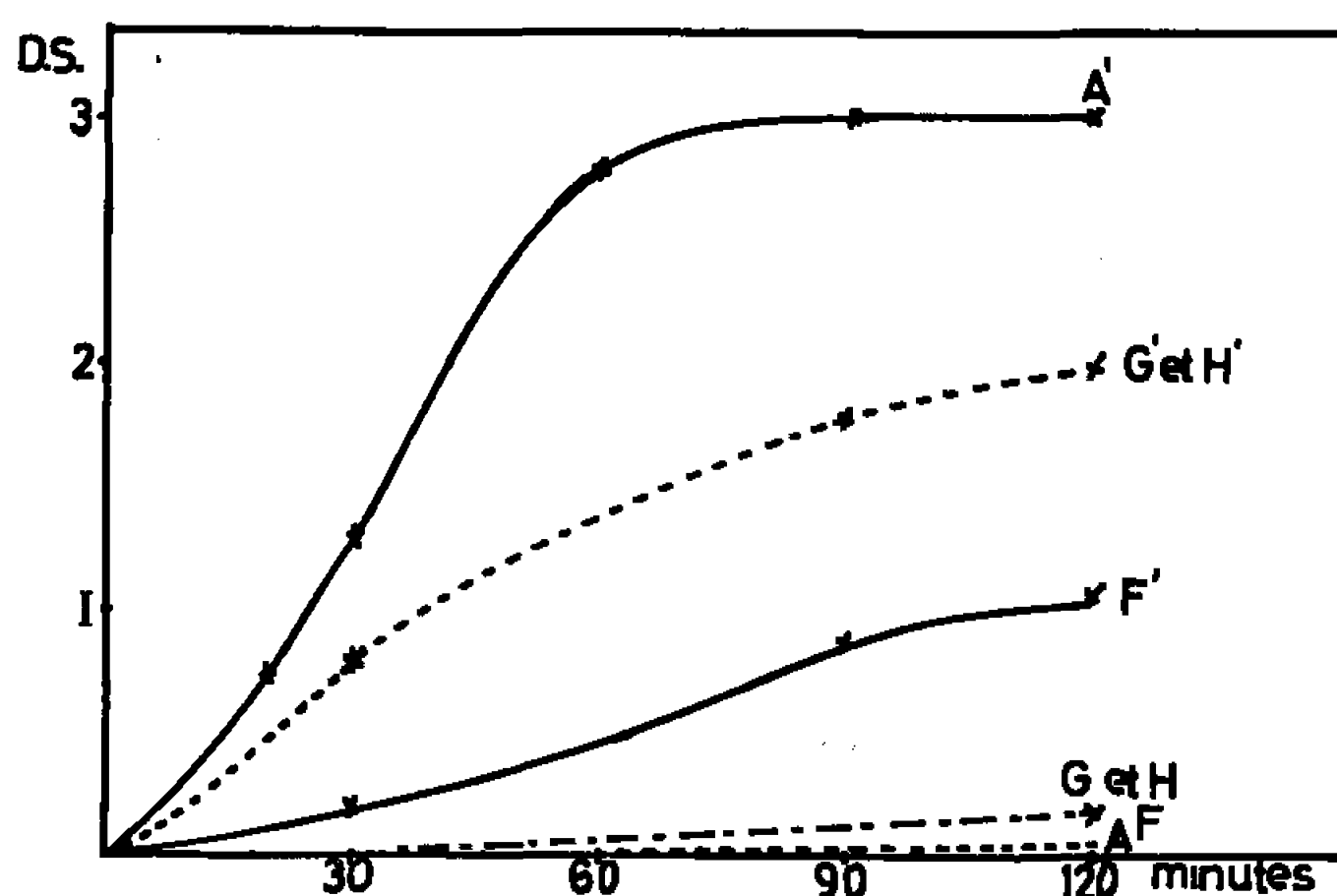


Fig. 1. — Influence de la structure de la cellulose sur l'inclusion et sur la réactivité.

F', linters natif à inclusion de benzène;

G, cellulose floche, native, lavée à l'eau, séchée;

G', cellulose floche, native, à inclusion de benzène;

H, cellulose floche, mercerisée, lavée à l'eau, séchée;

H', cellulose floche, mercerisée, à inclusion de benzène.

Les résultats sont représentés figure 1.

Ils mettent en évidence que :

a. *l'état sec* :

— Les linters natif et mercerisé ne sont guère plus réactifs l'un que l'autre;

— La cellulose floche a la même réactivité qu'elle soit native ou mercerisée, mais elle est plus réactive que les linters.

b. *Avec inclusion de benzène* :

— La cellulose floche est plus réactive que le linters natif, mais moins que le mercerisé et ses deux formes native et mercerisée sont aussi réactives l'une que l'autre. La cellulose floche étant de la cellulose pulvérisée



par broyage mécanique, on peut expliquer sa plus grande réactivité à l'état sec par une destruction profonde de sa structure cristalline, donc par une meilleure accessibilité aux réactifs. Mais cette diminution marquée de structure serait aussi responsable d'une inclusion de benzène inférieure à celle réalisée par le réseau du linters mercerisé.

— Le linters mercerisé devient beaucoup plus réactif que le linters natif, dont la réactivité cependant n'est pas négligeable.

Or des mesures de surface spécifique faites sur la cellulose gonflée par l'eau puis traitée par la méthode des déplacements, le dernier solvant étant déplacé par absorption d'azote, ont montré que la cellulose

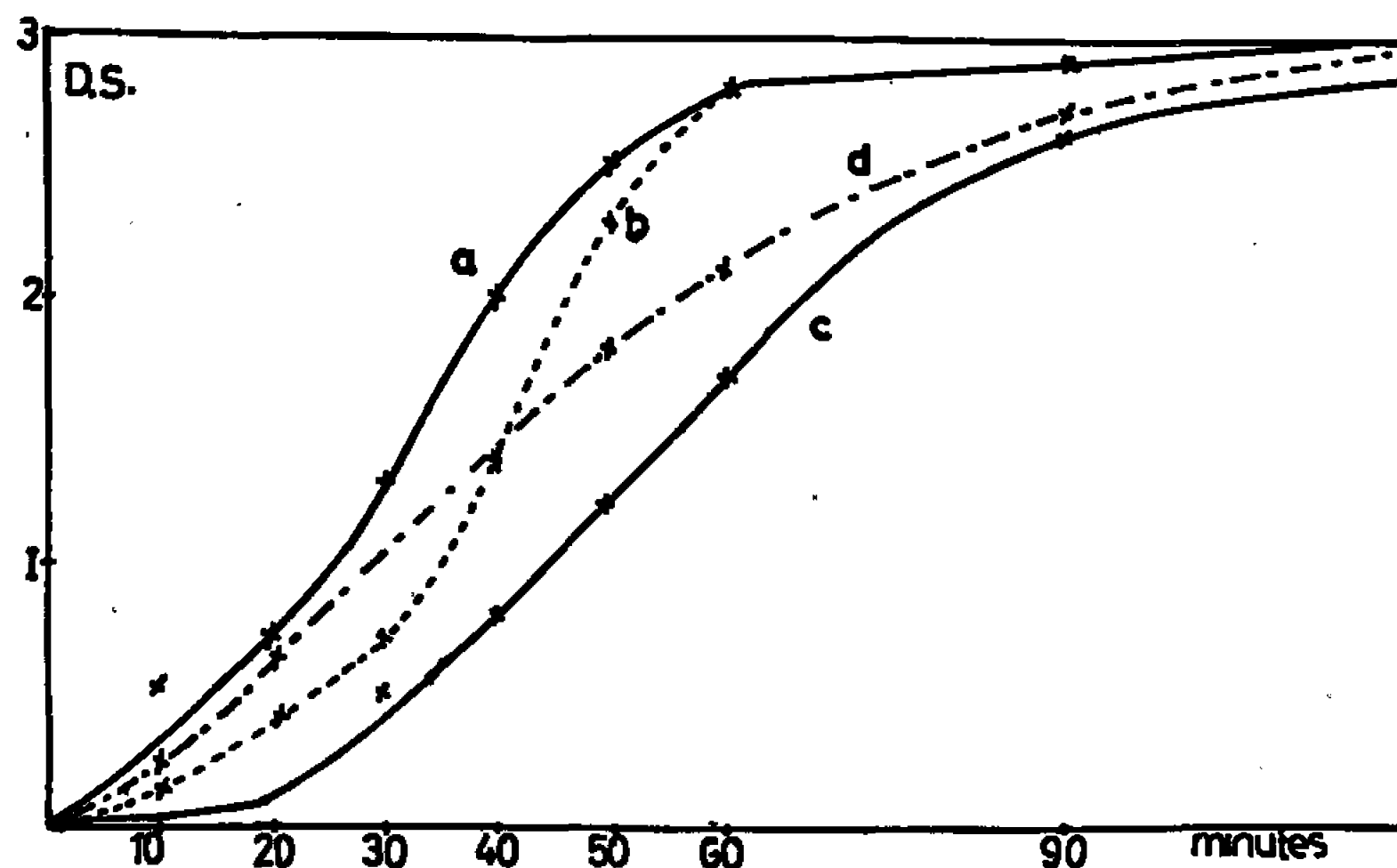


Fig. 2. — Cellulose à inclusion de benzène préparée par les échanges :

a. eau-méthanol-benzène;

b. eau-éthanol-benzène.

Cellulose à inclusion de cyclohexane préparée par les échanges :

c. eau-méthanol-cyclohexane;

d. eau-éthanol-cyclohexane.

mercerisée offre, après gonflement, une plus grande surface accessible que la cellulose native <sup>(1)</sup>. L'inclusion de benzène pourrait donc, elle aussi, maintenir cet état de plus grande accessibilité.

D'autre part, comme certains auteurs [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>] l'ont montré, l'eau provoque dans la cellulose mercerisée un gonflement intracristallin. La pénétration du benzène pourrait ainsi y être plus profonde, ce qui en permettrait une meilleure rétention.

En outre, l'existence, dans le linters natif, d'un système de faibles capillaires en communication ouverte avec l'extérieur <sup>(4)</sup>, permettrait une meilleure évaporation du benzène ayant pour conséquence une plus faible rétention.

*Influence du solvant intermédiaire dans le procédé d'échanges.* — En acétylant de la cellulose mercerisée à inclusion de cyclohexane obtenue par le procédé d'échanges eau-méthanol-cyclohexane (courbe c, fig. 2), nous avons constaté qu'elle était moins réactive que celle à inclusion



de benzène (courbe *a*, *fig. 2*). La cause doit en être recherchée dans la non-miscibilité en toutes proportions du méthanol et du cyclohexane, nous ramenant ainsi au cas du déplacement du méthanol par des mélanges variables de méthanol-solvant non polaire, ce qui n'est pas favorable à l'inclusion, comme nous l'avons montré dans une Note précédente <sup>(\*)</sup>.

Aussi avons-nous préparé cette cyclohexane-cellulose par les échanges eau-éthanol-cyclohexane. Les résultats de l'acétylation sont représentés par la figure 2, courbe *d*. Nous les avons comparés à ceux obtenus pour le benzène-cellulose préparée elle aussi par les échanges eau-éthanol-benzène (courbe *b*, *fig. 2*). Cette cellulose est, au début de la réaction, moins réactive que celle préparée par les échanges eau-méthanol-benzène. L'éthanol, de plus grand volume moléculaire et moins avide d'eau que le méthanol, aurait moins pénétré entre les fibres du polymère, réalisant ainsi une moindre élimination de l'eau et favorisant moins la pénétration du solvant non polaire.

L'emploi de l'éthanol pour préparer la cellulose à inclusion de cyclohexane explique la moindre réactivité de cette cellulose par rapport à la benzène-cellulose.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) F. H. FORZIATI, R. M. BROWNELL et C. M. HUNT, *J. Res. N. B. S.*, 50, 1953, p. 139-145.

(<sup>2</sup>) P. H. HERMANS et A. WEIDINGER, *J. Colloid. Sc.*, 1, 1946, p. 185.

(<sup>3</sup>) I. SAKURADA et K. HUTINO, *Kolloid Z.*, 77, 1936, p. 347.

(<sup>4</sup>) P. H. HERMANS, *Physics and Chemistry of cellulose fibers*, Elsevier, 1946.

(<sup>5</sup>) J. SÉBILLE-ANTHOINE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 339.

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,  
École de Physique et de Chimie Industrielle, rue Vauquelin, Paris.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur les réactions de déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle par les amides N-disubstitués.* Note (\*) de M. HENRI LUTHEREAU, présentée par M. Georges Champetier.

Les divers amides N-disubstitués, utilisés habituellement comme solvants du chlorure de polyvinyle, provoquent, même à des températures relativement peu élevées, le départ d'acide chlorhydrique, avec formation de séquences polyéniques conjuguées, apparition de colorations caractéristiques et insolubilisation du polymère.

Il est bien connu que des bases organiques telles que la pyridine <sup>(1)</sup>, la morpholine <sup>(2)</sup>, ou d'autres <sup>(3)</sup>, réagissent sur le chlorure de polyvinyle, provoquant le départ d'acide chlorhydrique et donnant naissance à des séquences plus ou moins importantes de doubles liaisons conjuguées.

Une publication <sup>(4)</sup> fait mention de réactions analogues provoquées par le N-diméthylformamide, solvant habituellement utilisé. Les auteurs attribuent cette particularité à la présence d'impuretés aminées dans le solvant.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à mettre en évidence le phénomène mentionné, en utilisant divers amides substitués dans des conditions variées, et surtout à prouver si la présence d'amine libre était indispensable.

Le polymère utilisé était d'origine industrielle sous forme pulvérulente. Il a subi une purification par extraction à l'éther de pétrole et au méthanol. Le N-diméthylformamide a été séché sur potasse et rectifié sous pression réduite en atmosphère inerte ( $E_{18}$  52°C).

Les premières réactions ont été effectuées à la température d'ébullition du solvant sous atmosphère inerte à la concentration de 4 g pour 100 ml. Au bout d'une dizaine de minutes, la solution jaunit puis rougit et vire rapidement au brun. Un gel se forme après 30 mn et la prolongation du chauffage provoque la précipitation d'une poudre noire.

Le précipité recueilli, abondamment lavé au méthanol, séché sous vide à 50°C est soumis à l'analyse élémentaire :

Chlorure de polyvinyle, trouvé %, C 38,27; H 5,42; Cl 56,78; précipité, trouvé %, C 68,61; H 7,19; Cl 23,96.

Il est facile d'observer au cours du refroidissement de la solution, l'apparition de fines aiguilles incolores que l'analyse révèle comme étant du chlorhydrate de diméthylamine (F 171°C) :

$C_2H_5NCl$ , calculé %, C 29,45; H 9,82; Cl 43,55; trouvé %, C 29,52; H 9,13; Cl 43,75.

La présence de diméthylamine peut aussi être mise en évidence en recueillant les gaz effluents dans une solution alcoolique d'acide picrique; le picrate précipite (F 155°C). Cette formation de diméthylamine peut



provenir d'une hydrolyse <sup>(3)</sup> ou d'une décomposition partielle <sup>(6)</sup> du N-diméthylformamide. Il se pourrait que ce solvant, malgré la purification contienne encore de la diméthylamine.

Une purification plus poussée a été effectuée : séchage sur potasse, triple distillation sous pression réduite, séchage sur tamis moléculaire 3 Å.

Deux essais parallèles ont été entrepris sur deux solutions de 3 g de polymère dissous dans 70 ml de solvant normal et purifié en faisant croître la température comme il est indiqué dans le tableau suivant :

Temps (mn).....	0	30	90	120
Température (°C).....	16	45	110	120

Après réaction les polymères sont précipités, lavés, séchés, mis en solution à 0,3 % dans le solvant pur afin d'en réaliser le spectre d'absorption visible :

		$\lambda$ (m $\mu$ ).					
		450.	500.	550.	600.	650.	700.
Transmission %	{ Solvant normal...	57,6	67,3	77,4	85,7	91,2	95
	{ " pm.....	63,3	73	82,4	89,5	94	96,5

Les valeurs expérimentales prouvent que la dégradation du polymère est plus faible lorsque le solvant est très pur mais se produit quand même.

En vue de limiter une action directe de la diméthylamine libre, un autre essai a été effectué en présence d'une faible quantité (48 mg) d'acide picrique. Les déterminations de transmission entre 550 et 700 m $\mu$  prouvent une atténuation sensible de la dégradation, décelable malgré tout.

Un fractionnement sommaire du polymère par mise en solution des fractions solubles à froid dans l'acétone, le résidu étant ultérieurement épuisé par l'acétone à chaud permet d'étudier le comportement des deux fractions extrêmes (masses moléculaires faibles et élevées).

Dans les mêmes conditions que celles citées plus haut, à la température de 120°C pendant des temps croissants, les mesures des transmissions prouvent les phénomènes suivants :

— l'absorption est toujours plus forte pour les molécules de faible degré de polymérisation et ceci pour l'ensemble des longueurs d'onde;

— le maximum d'absorption se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde avec le temps de réaction;

— les maximums diffèrent pour les deux fractions au bout d'un même temps (120 mn :  $\overline{D}_p$  faible, 417 m $\mu$ ,  $\overline{D}_p$  élevé, 460 m $\mu$ ).

Enfin des expériences analogues sur le même polymère de base avec d'autres amides substitués : N-diméthylacétamide et N-méthylpyrrolidone provoquent des réactions tout à fait comparables mais entraînent des dégradations moins rapides que celles observées avec le N-diméthylformamide.



*En conclusion*, les divers amides utilisés provoquent par eux-mêmes le départ d'acide chlorhydrique dans les molécules de chlorure de polyvinyle. Cette réaction risque en plus d'être favorisée par la présence d'amines libres dans les solvants.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) H. WECHSLER, *J. Polym. Sc.*, 11, 1955, p. 233.

(<sup>2</sup>) J. J. BOHRER, *N. Y. Acad. Se.*, (2), 20, 1958, p. 367; Y. NAKAMURA et M. SAITO, *Chem. High Polymers Japan*, 20, n° 216, 1963, p. 242-245.

(<sup>3</sup>) Z. WOLKOBOR, T. HOLLY et G. THURZO, *J. Polym. Sc.*, 53, 1961, p. 157-161.

(<sup>4</sup>) B. D. FIKMAN, E. A. WAYMAN et A. C. PAKCHVER, *Khimicheskie Volokna*, 5, 1964, p. 19-22.

(<sup>5</sup>) J. TELUS et J. DOBL, *Faserf. u. Textil.*, 9, n° 2, 1958, p. 55.

(<sup>6</sup>) F. OEHME, *Chem. Z.*, 2, 1958, p. 33-35.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.)  
rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation de polyesters de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' par polyacylation pyridinée de divers diols.*  
Note (\*) de M. HENRI VALOT, présentée par M. Georges Champetier.

La polyacylation pyridinée de quatre diols : le décanediol-1.10, l'hexanediol-1.6, l'alcool téréphtalique et le di-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène, par le dichlorure de l'acide ferrocène dicarboxylique a permis de préparer quatre polyesters. Mode de préparation, étude des polymères formés.

La préparation de polyesters de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' a été étudiée pour la première fois par Knobloch [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] qui, après avoir tenté sans succès de polyestérifier directement l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' par l'éthylène glycol, a fait appel à la réaction d'alcoololyse de l'ester diméthylque de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' par l'éthylène glycol en présence d'acide *p*-toluène sulfonique. S'adressant aussi à la méthode de polycondensation interfaciale, cet auteur a préparé divers polyesters à partir du dichlorure de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' et de divers diphénols.

Pour préparer les quatre polyesters de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' que nous présentons dans cette Note, nous avons utilisé la méthode d'acylation pyridinée des alcools. Nous avons ainsi fait réagir le dichlorure de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' en solution toluénique, avec le décanediol-1.10, l'hexanediol-1.6, l'alcool téréphtalique et le di-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène, en présence de pyridine.

*Mode opératoire.* — Une solution de 0,005 mole de diol dans 3-5 ml de pyridine anhydre est ajoutée en 20-30 mn à une solution de 1,55 g (0,005 mole) de dichlorure de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' dans 20 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 20-24 h, sous atmosphère inerte, à l'abri de la lumière, avec chauffage à 70-75°C.

Suivant le cas, le polycondensat est soluble ou non dans le milieu réactionnel.

Si le polycondensat est soluble [cas du décanediol (I) et de l'hexanediol (II)], le mélange réactionnel est filtré et le filtrat est lentement versé dans de l'alcool éthylique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. Le précipité est alors dissous dans du benzène et cette solution de nouveau versée dans l'alcool chlorhydrique. Le précipité est lavé et séché.

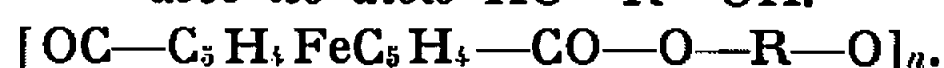
Si le polycondensat est insoluble dans le milieu réactionnel [cas de l'alcool téréphtalique (III) et du di-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène (IV)], celui-ci est filtré. Le précipité est lavé sur le filtre d'abord avec du toluène, puis abondamment avec de l'eau. Il est ensuite lavé avec de l'alcool éthylique au reflux.



*Étude des polycondensats.* — Dans le tableau, nous avons rapporté les principales données analytiques et structurales concernant les polyesters préparés.

Pour expliquer la disparité existant entre les données de l'analyse élémentaire et les compositions calculées pour les motifs élémentaires (non reproduites dans le tableau) nous avons été amenés à faire des

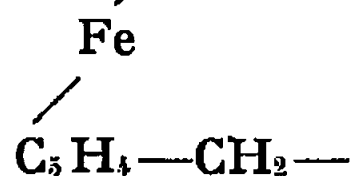
*Polycondensation du dichlorure de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1'*  
avec les diols HO—R—OH.



—R—		Composition élémentaire (%)									M mes.	Aspect (T°C).
		Rdt (%).	Nombre <i>n</i> moyen.	M calc.	calculée.			trouvée.				
					C.	H.	Fe.	C.	H.	Fe.		
(I)....	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> —	19	11	4709	64,26	7,06	13,04	64,36	7,34	13,06	—	(a)
(II)...	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	31	4	1543	60,71	6,13	14,47	60,61	5,95	14,53	6 280	(b)
(III)...	—CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub> —	83	4	1779	62,12	4,19	15,70	62,03	4,21	15,65	—	(c)
(IV)...	—CH <sub>2</sub> —C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> —	56	4	2210	58,67	4,10	22,74	58,04	4,29	22,82	—	(d)

Fe

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>—



(a) Solide pâteux brun.

(b) Poudre jaune, F 68-72°C.

(c) Poudre jaune F 200°C avec déc.

(d) Poudre brun jaune brunit à partir de 170°C, F vers 180°C avec déc.

hypothèses concernant à la fois la longueur des chaînes et les fonctions terminales. Ainsi pour les polyesters (I) et (II), l'hypothèse la plus satisfaisante est celle qui suppose l'existence à chacune des extrémités de la chaîne de fonctions alcooliques primaires. Dans le cas des polyesters (III) et (IV), cette hypothèse suppose l'existence de fonctions terminales carboxyliques à chacune des extrémités de la chaîne. Ces hypothèses sont trouvées vérifiées, outre par les données de l'analyse élémentaire, par l'examen des spectres d'absorption infrarouge. Dans les deux premiers cas [(I) et (II)] nous constatons la présence à 2,7 μ d'une bande correspondant aux —OH associés et à 7,30-7,40 μ d'un pic ou épaulement attribuable aux fonctions alcooliques primaires, la bande à 9,5 μ accompagnant toujours cette dernière étant masquée par une bande du ferrocène. Ces spectres ne présentent aucune bande attribuable à des acides carboxyliques. Dans les deux autres cas [(III) et (IV)] les spectres d'absorption montrent nettement les bandes de la fonction acide à 6 μ (épaulement) 8,05 et 10,65 μ, sans révéler la présence de bandes correspondant à la fonction alcool.

Nous n'avons pu effectuer de mesure de masse moléculaire que pour le polyester (II), ne disposant pas d'une quantité suffisante de (I) et (II) et (III) n'étant pas solubles dans les solvants ordinairement usités.



La détermination de la masse moléculaire de (II) par distillation isobare dans le benzène nous a donné comme résultat  $M = 6\,280$ . Cette valeur est très voisine du quadruple de celle calculée à partir des données de l'analyse élémentaire. Cette disparité peut s'expliquer par une association, quatre par quatre, en moyenne, dans le benzène, des chaînes macromoléculaires du polyester (II).

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) F. W. KNOBLOCH, *Thèse*, Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y., 1959.

(<sup>2</sup>) F. W. KNOBLOCH, et W. H. RAUSCHER, *J. Polymer Sci.*, 65, 1961, p. 651.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,  
rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

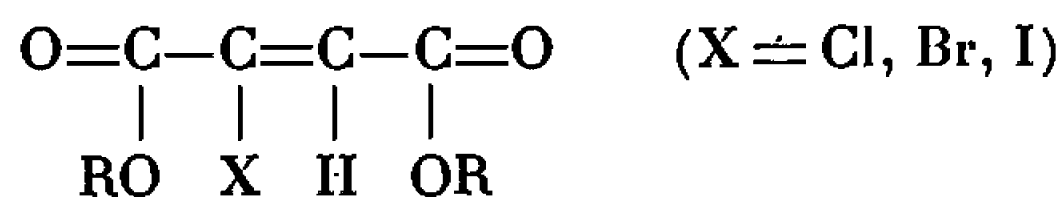


CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique (méthode L. C. A. O.) de quelques composés d'addition des hydracides sur les diesters aliphatiques de l'acide acétylène-dicarboxylique.* Note (\*) de Mme PAULE CASTAN, MM. ANDRÉ TURPIN et JEAN-FRANÇOIS LABARRE, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude théorique antérieure du dinitrile-acétylène et des esters de l'acide acétylène-dicarboxylique <sup>(1)</sup> a permis d'interpréter le comportement magnétooptique de ces systèmes hautement conjugués. Ce travail s'inscrivait dans le cadre d'une étude générale des systèmes aliphatiques <sup>(2)</sup> dans lesquels on négligeait systématiquement les perturbations causées par les substituants éventuellement greffés sur le motif conjugué; nous avons pu en effet justifier cette approximation dans le cas où ces substituants étaient des atomes d'hydrogène ou des restes alcoyliques <sup>(3)</sup> : la somme des indices de valence libre,  $\Sigma I$ , [paramètre que nous avons pu directement relier à la traduction magnétooptique de la conjugaison <sup>(4)</sup>] demeure en particulier insensible à la présence de tels substituants.

La structure électronique des esters de l'acide acétylène-dicarboxylique avait été également calculée, faute de mieux, sans tenir compte des perturbations dues aux groupements OR.

L'un d'entre nous (A. T.) s'étant intéressé depuis à l'effet Faraday des composés d'addition de HCl, HBr et HI sur ces esters,



il nous a paru intéressant de poursuivre l'étude théorique de ces molécules en calculant leur structure électronique par la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques dans l'hypothèse du recouvrement nul, X étant introduit comme perturbateur.

Ce travail a été rendu possible par la publication récente par Julg <sup>(5)</sup> d'un ensemble de paramètres permettant de rendre compte des perturbations causées par la greffe d'un substituant X quelconque sur un carbone  $\text{C}_{sp}$ , d'un motif conjugué.

Les intégrales coulombiennes  $\alpha_i$  et d'échange  $\beta_{ij}$ , que nous avons utilisées pour écrire les déterminants séculaires sont rassemblées dans les tableaux I et II. Les valeurs des intégrales coulombiennes  $\alpha_3$  ont été extraites, pour  $\text{X} = \text{Cl}$ , du travail de Cocordano <sup>(6)</sup> et déduites par extrapolation, pour  $\text{X} = \text{Br}$  et  $\text{I}$ , de la différence d'électronégativité  $x_{\text{X}} - x_{\text{C}}$ . L'intégrale



d'échange  $\beta_{39}$ , pour  $X = \text{I}$ , a été elle aussi calculée par extrapolation des valeurs de  $\beta_{39}$  proposées par Julg pour les autres dérivés halogénés. Enfin,  $\beta_{23}$  et  $\beta_{45}$  ont été perturbées selon un procédé classique <sup>(3)</sup>.

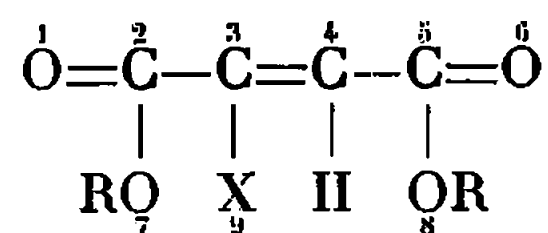


TABLEAU I.

*Intégrales coulombiennes.*

Composé.	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_7$	$\alpha_8$	$\alpha_9$
$X = \text{H} \dots \dots$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 2\beta$	—
$\text{Cl} \dots \dots$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha + 0,1\beta$	$\alpha$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 1,7\beta$
$\text{Br} \dots \dots$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 1,4\beta$
$\text{I} \dots \dots$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha - 0,1\beta$	$\alpha$	$\alpha + 0,4\beta$	$\alpha + 0,7\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + \beta$

TABLEAU II.

*Intégrales d'échange.*

Composé.	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{34}$	$\beta_{45}$	$\beta_{56}$	$\beta_{27}$	$\beta_{39}$	$\beta_{58}$
$X = \text{H} \dots \dots$	$1,1\beta$	$0,65\beta$	$\beta$	$0,65\beta$	$1,1\beta$	$0,6\beta$	—	$0,6\beta$
$\text{Cl} \dots \dots$	$1,1\beta$	$0,66\beta$	$\beta$	$0,65\beta$	$1,1\beta$	$0,6\beta$	$0,6\beta$	$0,6\beta$
$\text{Br} \dots \dots$	$1,1\beta$	$0,65\beta$	$\beta$	$0,65\beta$	$1,1\beta$	$0,6\beta$	$0,4\beta$	$0,6\beta$
$\text{I} \dots \dots$	$1,1\beta$	$0,63\beta$	$\beta$	$0,65\beta$	$1,1\beta$	$0,6\beta$	$0,2\beta$	$0,6\beta$

Les tableaux III et IV rassemblent les valeurs des charges électroniques ( $q_i$ ) et des indices de liaison  $\pi(p_{ij})$  auxquelles le calcul nous a conduits. Nous avons fait figurer à titre de référence en tête de ces tableaux les résultats obtenus pour le motif conjugué dans lequel  $X = \text{H}$ .

TABLEAU III.

*Charges électroniques  $\pi$ .*

Composé.	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$	$q_7$	$q_8$	$q_9$
$X = \text{H} \dots \dots$	1,245	0,864	0,947	0,947	0,864	1,245	1,944	1,944	—
$\text{Cl} \dots \dots$	1,243	0,864	0,955	0,981	0,866	1,257	1,944	1,945	1,945
$\text{Br} \dots \dots$	1,242	0,864	0,928	0,986	0,865	1,257	1,944	1,945	1,967
$\text{I} \dots \dots$	1,240	0,864	0,892	1,003	0,865	1,259	1,944	1,945	1,988

TABLEAU IV.

*Indices de liaison mobile.*

Composé.	$p_{12}$	$p_{23}$	$p_{34}$	$p_{45}$	$p_{56}$	$p_{27}$	$p_{39}$	$p_{58}$
$X = \text{H} \dots \dots$	0,899	0,312	0,919	0,312	0,899	0,249	—	0,249
$\text{Cl} \dots \dots$	0,899	0,306	0,873	0,328	0,892	0,250	0,235	0,248
$\text{Br} \dots \dots$	0,900	0,305	0,883	0,326	0,893	0,250	0,181	0,249
$\text{I} \dots \dots$	0,902	0,299	0,891	0,326	0,892	0,250	0,113	0,249

*Discussion des résultats.* — 1° Le tableau III montre que les atomes d'halogènes ont pour effet de *repousser les électrons  $\pi$*  : comme dans le cas des méthyl-butadiènes <sup>(3)</sup>, on constate que ce mouvement électronique



se fait plus facilement au travers de la liaison « double » 3-4 qu'au travers de la liaison « simple » 2-3;  $q_1$  demeure en effet sensiblement égale à 1,24 quel que soit X tandis que  $q_6$  augmente de 1,24 à 1,26 quand on passe de  $X = H$  à  $X = I$ .

Les valeurs obtenues pour  $q_7$  et  $q_8$  (1,94) sont identiques à celle portée par l'oxygène du groupement OH dans les acides  $\alpha$ -acétyléniques <sup>(7)</sup> et elles se rapprochent beaucoup de celle (1,96) indiquée par Julg et Bonnet <sup>(8)</sup> dans les éthers vinyliques.

Enfin on voit que  $q_9$  est toujours très voisine de 2 et qu'elle est d'autant plus élevée que l'halogène est moins électronégatif.

2° Les indices de liaison  $\pi$  demeurent pratiquement les mêmes que ceux du motif non substitué ( $X = H$ ); seul  $p_{34}$  varie quelque peu avec la nature de X.

L'indice  $p_{39}$  de la liaison C—X évolue par contre de la valeur 0,24 pour  $X = Cl$  à la valeur 0,11 pour  $X = I$ .

Le choix de paramètres que nous avons fait semble donc indiquer que l'aptitude des paires libres de X à la conjugaison avec le motif  $[O=C(OR)-C=C-C(OR)=O]$  décroît lorsqu'on passe du chlore à l'iode.

3° Au point de vue spectral, les dérivés halogénés étudiés présentent tous un effet bathochrome significatif par rapport à la molécule non substituée (tableau V).

TABLEAU V.

Composé.	$E_{N \rightarrow V}$
$X = H$ .....	1,233   $\beta$
Cl.....	1,143   $\beta$
Br.....	1,157   $\beta$
I.....	1,159   $\beta$

Nous ne pouvons malheureusement comparer ces prévisions théoriques à l'expérience, car il est difficile d'obtenir, pour les produits étudiés, des spectres ultraviolets de signification certaine.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> J.-F. LABARRE, A. TURPIN et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2173.

<sup>(2)</sup> Cf., en particulier, J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579; *Ann. Chim.*, 8, (13), 1963, p. 45; J.-F. LABARRE et R. ALBARÈDE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1765.

<sup>(3)</sup> A. JULG et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.

<sup>(4)</sup> F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 299; 62, 1965, p. 761.

<sup>(5)</sup> A. JULG, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 120.

<sup>(6)</sup> M. COCORDANO, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Aix-Marseille, 1965, p. 8.

<sup>(7)</sup> P. CASTAN et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 80.

<sup>(8)</sup> A. JULG et M. BONNET, *Théor. Chim. Acta*, 1, 1962, p. 1.

(Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Oxydation sigmoïde du tungstène pulvérulent à moyenne température et à basse pression d'oxygène*. Note (\*) de MM. LOUIS-CLAUDE DUFOUR et PHILIPPE DUFOUR, transmise par M. Georges Champetier.

A basse pression d'oxygène et à moyenne température, l'oxydation sigmoïde du tungstène pulvérulent met en évidence la croissance des germes d'oxyde. La loi de vitesse trouvée :

$$V_n = Cte \cdot f(n) \cdot P_{O_2}^{0,7} e^{-\frac{14000}{RT}}$$

suggère que l'édification de la couche d'oxyde est limitée par la chimisorption de l'oxygène.

L'un de nous a montré <sup>(1)</sup> que, dans le domaine des basses pressions d'oxygène où se manifestent les processus initiaux de l'oxydation du tungstène pulvérulent, la marche de la réaction se traduit non plus par une loi parabolique, mais par une loi sigmoïde : la vitesse maximale de la réaction se situe, dans ces conditions, à un degré d'avancement d'autant plus grand que la pression est plus faible. Nous nous proposons, dans cette Note, de rendre compte d'une étude plus détaillée de ces phénomènes.

Les processus de germination dans l'oxydation des métaux ont fait l'objet de nombreux travaux; toutefois les lois de croissance des germes ne sont pas encore parfaitement établies <sup>(2)</sup>; en particulier, très peu de recherches ont été consacrées à l'étude cinétique de l'oxydation aux basses pressions d'oxygène des métaux pulvérulents; les résultats que nous donnons concernent le tungstène, mais nous pensons qu'ils doivent se généraliser à un ensemble de métaux.

Nos essais sont effectués sur du tungstène  $\alpha$ -Fluka de qualité purum (99,9 %), sans porosité, de surface spécifique  $\sigma = 0,14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , de granulométrie homogène (1,80  $\mu$ ); les échantillons de faible masse (1 à 5 mg) sont disposés en couche mince sur le plateau de quartz de 3 cm<sup>2</sup> de surface d'une thermobalance enregistreuse à hélice de quartz; les pressions d'oxygène sont maintenues constantes à 3 % près.

On dégaze la poudre métallique dans un vide supérieur à 10<sup>-3</sup> mm de mercure à la température de l'expérience (400-700°C) pendant plusieurs heures, puis on introduit l'oxygène <sup>(3)</sup>. L'établissement de la pression d'oxygène et de l'équilibre thermique s'effectue en quelques minutes même pour les pressions les plus faibles.

ÉTUDES PRÉLIMINAIRES. — Ces études ont permis de vérifier que le processus régulateur de la vitesse est bien propre à la transformation chimique; elles ont donné les résultats suivants :

a. Dans le domaine de pression exploré (1 à 1.10<sup>-3</sup> mm de mercure), la marche de la réaction est indépendante de l'épaisseur de la couche de poudre métallique (dans un rapport de 1 à 25), de sa masse ainsi que de sa surface. L'écoulement de l'oxygène à travers le lit de poudre n'est donc pas régulateur.



b. Nous retrouvons les colorations initiales que nous avons déjà décrites dans le cas de l'oxydation du tungstène à pression plus élevée (<sup>4</sup>); le produit final est encore le trioxyde  $\text{WO}_{3-x}$ ; aucune sublimation n'est décelable à nos températures expérimentales.

c. Pour nous assurer que nos observations se rapportent bien aux processus qui président à la formation de la couche d'oxyde, nous avons mis en œuvre le protocole expérimental suivant (<sup>5</sup>) : on oxyde dans des conditions identiques, choisies pour que la marche de la réaction soit parabolique ( $P_{\text{O}_2} = 30$  mm de mercure) des échantillons provenant d'une même souche jusqu'à un degré d'avancement commun  $n_0$  suffisant pour que l'interface réactionnel soit nettement formé. A ce degré d'avancement  $n_0$  on abaisse la pression à une valeur inférieure à  $10^{-2}$  mm de

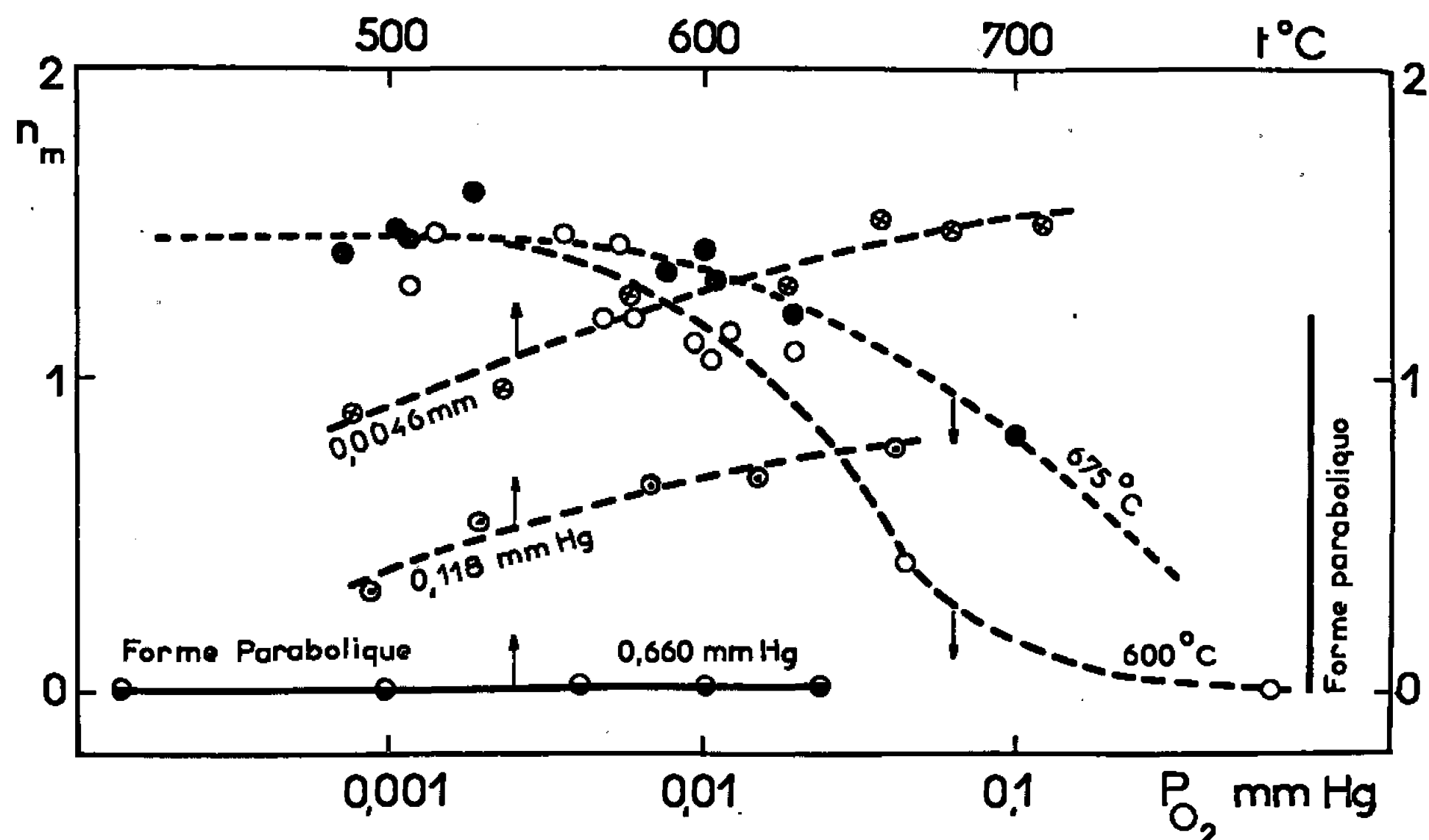


Fig. 1.

mercure, pression sous laquelle la marche de la réaction obéirait à une loi sigmoïde si la réaction y était faite dès le début. Or, c'est la loi parabolique que l'on continue à observer. Il apparaît donc que ce sont bien les processus intervenant lors de l'édification de la couche d'oxyde protectrice qui règlent la marche de la réaction d'allure sigmoïde observée dans ce cas.

RÉSULTATS. — 1° Le degré d'avancement  $n_m$  où se situe le point d'inflexion de la courbe (compté en nombre d'atomes-grammes d'oxygène fixés par atome-gramme de tungstène) croît en raison inverse de la pression jusqu'à atteindre une valeur  $n_m \simeq 1,5$  constante (pour les pressions inférieures à  $10^{-2}$  mm de mercure); on note, d'autre part, une décroissance de  $n_m$  avec la température de l'expérience sous la même pression (fig. 1). Ces résultats s'accordent avec les faits observés par J. Bénard et coll. (<sup>6</sup>); selon ces auteurs, le nombre de germes, lié à la vitesse d'édification d'une couche continue d'oxyde, donc à la valeur de  $n_m$ , est d'autant plus grand que la température est plus faible et la pression plus élevée.

2° On avait obtenu, pour le régime parabolique ( $P_{\text{O}_2} = 13,5$  mm de mercure) une énergie d'activation de diffusion  $E$ , constante voisine



de  $39 \text{ kcal.mole}^{-1}$ . Si la pression est inférieure à  $10^{-2} \text{ mm}$  de mercure, la loi d'Arrhénius s'applique encore bien, sauf en fin de réaction; mais l'énergie d'activation  $E_2$  qui a approximativement la même valeur à chaque degré d'avancement n'est plus que de  $14 \text{ kcal.mole}^{-1}$ , valeur qui correspond au cas où la marche de la réaction s'exprime par une loi sigmoïde pure. Pour les pressions intermédiaires, l'énergie d'activation croît avec l'avancement  $n$  de la valeur  $E_2$  à la valeur  $E_1$  (fig. 2); notons que l'énergie d'activation mesurée au début de la deuxième partie des expériences décrites dans l'étude préliminaire (c) conserve pour valeur  $E_1$ : c'est en effet, dans ce cas, la diffusion à travers la couche d'oxyde protecteur formée primitivement qui continue à régler la vitesse.

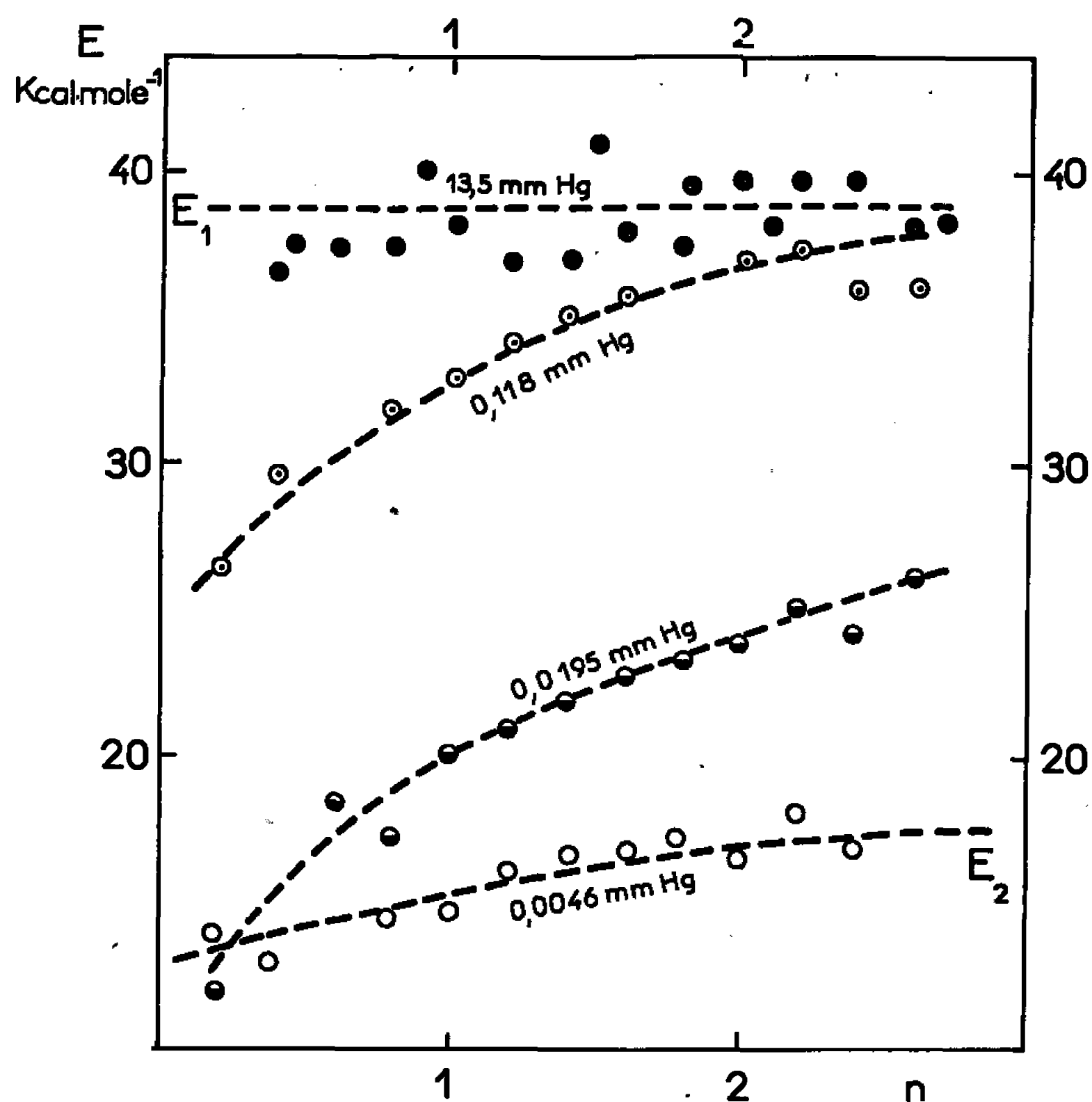


Fig. 2.

3° La loi liant la vitesse d'oxydation à la pression est de la forme  $v = Cte. f(n, T) \cdot P_{O_2}^p (p = 0,7)$ . Elle s'applique quel que soit l'avancement, à diverses températures, pour les pressions inférieures à  $10^{-2} \text{ mm}$  de mercure (fig. 3).

CONCLUSION. — Ce travail permet de délimiter trois zones d'oxydation du tungstène pulvérulent dans le domaine des pressions  $P$  d'oxygène inférieures à 1 atm.

$P > P_1$  : *Oxydation parabolique pure*. — L'édification d'une couche continue d'oxyde autour des grains est très rapide de sorte que cette couche est protectrice dès le début de la réaction, sa formation passant inaperçue. Le processus régulateur est alors celui de la croissance de la couche protectrice : la diffusion ionique ( $E_1 = 39 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ). L'influence de la pression est négligeable.



$P < P_2$  : *Oxydation sigmoïde pure.* — Le recouvrement du métal par l'oxyde n'est plus instantané. Le phénomène réglant la vitesse est le développement des germes. L'influence de la pression ainsi que la faible valeur de l'énergie d'activation ( $E_2 = 14 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ) traduisent vraisemblablement l'importance de la chimisorption de l'oxygène sur la croissance de ces germes. Leur nature et leur forme ne seront précisées qu'après l'étude en cours, au moyen des techniques de la diffraction et de la microscopie électronique.

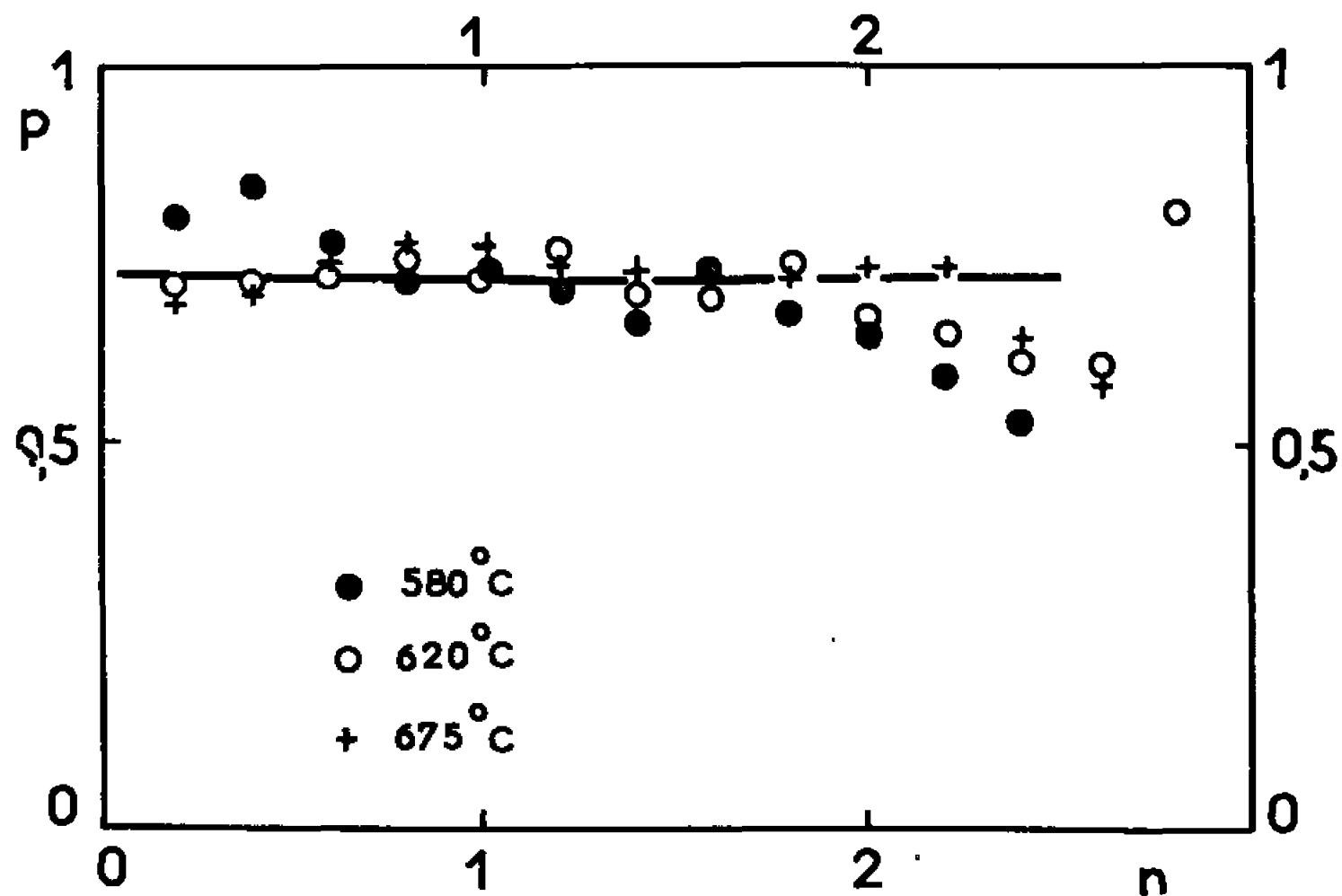


Fig. 3.

$P_2 < P < P_1$  : Dans ce domaine de transition, la forme des courbes évolue, l'énergie d'activation varie et l'influence de la pression est mal définie. Il est probable que dans cette zone de transition les phénomènes cinétiques sont plus complexes et que le processus régulateur change de nature au cours de l'avancement de la réaction.

Les valeurs de  $P_1$  et  $P_2$  dépendent de la nature et de la texture du métal, ainsi que de la température. Pour les températures moyennes (400-700°C), elles sont de l'ordre de 10 et  $10^{-2}$  mm de mercure dans le cas du tungstène pulvérulent de granulométrie micronique.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) L.-C. DUFOUR, *Thèse de Doctorat d'État*, Dijon, 20 mars 1965.

(<sup>2</sup>) *Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux et problèmes connexes* (Colloque International, 10-15 mai 1963; Mémoires Scientifiques *Rev. Metall.*, 15 mai 1965).

(<sup>3</sup>) L'importance de la durée de ce prétraitement sous vide n'est pas notable, mais l'influence d'un prétraitement par l'hydrogène à haute température doit se faire sentir dans ce cas alors qu'elle était nulle à plus haute pression (<sup>1</sup>) : son étude ainsi que celle relative à des tungstènes fraîchement réduits et très réactifs est en cours.

(<sup>4</sup>) L.-C. DUFOUR et P. BARRET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 948.

(<sup>5</sup>) B. DELMON, *Revue Inst. Français du Pétrole*, 16, n° 5, 1961, p. 47.

(<sup>6</sup>) J. BÉNARD, *L'oxydation des métaux*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 74.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides  
associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,  
6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

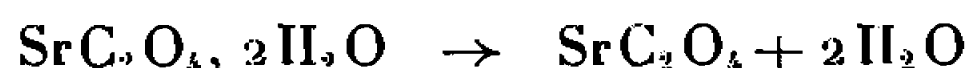


CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude diffractométrique des phases obtenues lors de la déshydratation de  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$ . Note (\*) de M<sup>me</sup> ALINE THIERR-SOREL et M. NORBERT GÉRARD, présentée par M. Georges Champetier.*

Les raies des diffractogrammes des phases obtenues au cours de la déshydratation de l'oxalate de strontium :  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$  ont été indexées.

Nous avons pu attribuer au sel anhydre un réseau pseudo-quadratique et déterminer ses paramètres. Des mesures de densité nous ont permis de définir le contenu de sa maille.

Lors de l'étude de la déshydratation de l'oxalate de strontium, à  $2,5\text{H}_2\text{O}$ , M<sup>me</sup> Watelle et coll. <sup>(1)</sup> ont adopté le schéma de déshydratation suivant :



l'anhydre pouvant se réhydrater très lentement, sous forme de monohydrate :



Afin d'expliquer le mécanisme de ces réactions, nous avons tenté d'indexer les raies des diffractogrammes obtenus pour les différentes phases.

Il est en effet nécessaire de connaître les plans dont les espacements ne sont pas, ou peu modifiés au cours des changements de phases. Ensuite, par comparaison avec des structures analogues connues (acide oxalique dihydraté, oxalate de calcium trihydraté), nous tenterons de déterminer, dans des études ultérieures, de quelle manière se réarrange le réseau à la suite du départ de l'eau.

*Oxalate de strontium dihydraté.* — Il a en fait pour formule :



étant de l'eau non stœchiométrique; il ne semble donc avoir que 2 molécules d'eau de constitution.

Cet oxalate dont la structure est connue <sup>(2)</sup> est quadratique. Ses paramètres sont les suivants :

$$a_0 = 12,80 \text{ \AA}, \quad c_0 = 7,54 \text{ \AA}$$

et son groupe de symétrie est  $I 4/m$ .

Sa densité, mesurée par immersion sous vide <sup>(3)</sup>, fut trouvée égale à 2,36, valeur qui nous conduit à déterminer le nombre de molécules par maille élémentaire :  $Z = 8$ .

Dans le tableau suivant, nous donnons les distances interréticulaires tirées des diffractogrammes et les indexations des raies.

*Oxalate de strontium monohydraté* :  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Cet oxalate est monoclinique. Sa structure est encore inconnue. Dans une Note précédente <sup>(4)</sup>, nous avons donné ses paramètres absolus, obtenus par la méthode du cristal tournant, par M. Hocart.



TABLEAU I.

I.	<i>d.</i>	<i>h, k, l.</i>	I.	<i>d.</i>	<i>h, k, l.</i>
90.....	6,400	2 0 0	20.....	2,424	{ 5 0 1
80.....	4,560	2 1 1			{ 4 3 1
10.....	4,046	3 1 0	10.....	2,357	3 3 2
20.....	3,766 5	0 0 2	50.....	2,296	2 1 3
40.....	3,229	{ 2 0 2	40.....	2,194	5 3 0
		{ 3 2 1	5.....	2,078 5	5 1 2
100.....	2,869	4 1 1	50.....	2,023 5	{ 6 1 1
20.....	2,509 5	5 1 0			{ 6 2 0
10.....	2,472 5	1 0 3	60.....	1,949	4 1 3
			40.....	1,888	0 0 4

Nous les rappelons ici et nous donnons un tableau complet des distances interréticulaires *d* et les indexations correspondantes,

$$a = 6,45 \text{ \AA}, \quad b = 7,50 \text{ \AA}, \quad c = 10,24 \text{ \AA}, \quad \beta = 105^{\circ}30'.$$

TABLEAU II.

I.	<i>d.</i>	<i>h, k, l.</i>	I.	<i>d.</i>	<i>h, k, l.</i>
100.....	6,10	1 0 $\bar{1}$	10.....	2,485	{ 2 1 $\bar{3}$
2.....	4,90	0 0 2			{ 1 2 $\bar{3}$
2.....	4,72	1 0 1	25.....	2,40	{ 1 1 $\bar{4}$
90.....	3,76	0 2 0			{ 2 2 0
5.....	3,32	1 0 $\bar{3}$	25.....	2,36	2 0 2
80.....	3,04	2 0 2	25.....	2,26	2 0 $\bar{4}$
5.....	2,94	2 1 $\bar{1}$	5.....	2,15	{ 1 2 $\bar{3}$
5.....	2,88	1 2 1			{ 3 0 1
10.....	2,63	1 0 3	40.....	2,08	0 2 4
2.....	2,59	2 1 1	60.....	2,03	1 1 4
10.....	2,53	{ 1 0 $\bar{4}$			
		{ 1 2 2			

De plus, toujours par la même méthode, nous avons mesuré la densité de ce sel : 2,679. A cette valeur correspond un nombre de molécules par maille égal à 4.

Dans la Note précitée (<sup>4</sup>), nous avons fait remarquer l'analogie des paramètres et des espacements relatifs à  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Les mesures de densité montrent que les contenus des mailles élémentaires de ces deux hydrates sont également les mêmes.

*Oxalate de strontium anhydre* :  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ . — Il nous a paru plausible d'attribuer à ce sel un réseau pseudoquadratique.

En effet, bien qu'une symétrie inférieure ne soit pas exclue, les paramètres approchés que nous obtenons d'une manière satisfaisante au moyen des abaques de Bunn sont :

$$a = 12,29 \text{ \AA}, \quad c = 5,01 \text{ \AA},$$

avec  $Z = 8$ .

La densité a été mesurée et trouvée égale à 3,12.

Les indexations observées et les équidistances relatives correspondantes sont consignées dans le tableau ci-après, pour les neuf premières raies.



Il est à noter que Mmes Walter-Lévy et Laniepce <sup>(5)</sup> ont donné des distances interréticulaires voisines des nôtres.

TABLEAU III.

I.	d.	h, k, l.	I.	d.	h, k, l.
70.....	4,636 5	1 0 1	40.....	2,605	4 0 1
80.....	4,105	3 0 0	40.....	2,418	{ 5 1 0
100.....	3,642	2 1 1			{ 4 2 1
95.....	3,162	3 0 1	15.....	2,290 5	{ 5 2 0
20.....	2,986	4 1 0			{ 2 1 2
40.....	2,816	3 2 1			

Puisque la déshydratation de  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$  se fait sans passer par le monohydrate, il est intéressant de remarquer les analogies existant entre ce dihydrate et l'oxalate anhydre. Leurs paramètres  $a$  sont voisins. Par contre, on remarque un tassement du paramètre  $c$  de 2,53 Å.

Il est permis de penser que cette contraction correspond à la perte de 2 molécules d'eau : en effet, comme nous l'avons fait remarquer dans une Note précédente <sup>(4)</sup>, ces molécules d'eau seraient étagées suivant la direction [001].

La déshydratation d'un monocrystal de dihydrate est actuellement à l'étude, afin de préciser le mécanisme de passage à l'anhydre.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> G. WATTELLE-MARION, N. GÉRARD, M. LALLEMANT et J. C. FRESSE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6609.

<sup>(2)</sup> STERLING, *Nature*, 6, 1965, p. 588.

<sup>(3)</sup> N. GÉRARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1965, p. 1263.

<sup>(4)</sup> R. HOCART, G. WATTELLE-MARION, A. THRIERR-SOREL et N. GÉRARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2509.

<sup>(5)</sup> L. WALTER-LÉVY et J. LANIEPCE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3617.

(Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences,  
6, boulevard Gabriel, Dijon Côte-d'Or.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de l'acide para-aminobenzoïque (PAB).*

Note (\*) de M. **MARC ALLEAUME**, M<sup>lle</sup> **GLORIA SALAS-CIMINAGO** et M. **JOSEPH DECAP**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide *p*-aminobenzoïque, de formule chimique  $C_7H_7NO_2$ , cristallise dans le système monoclinique.

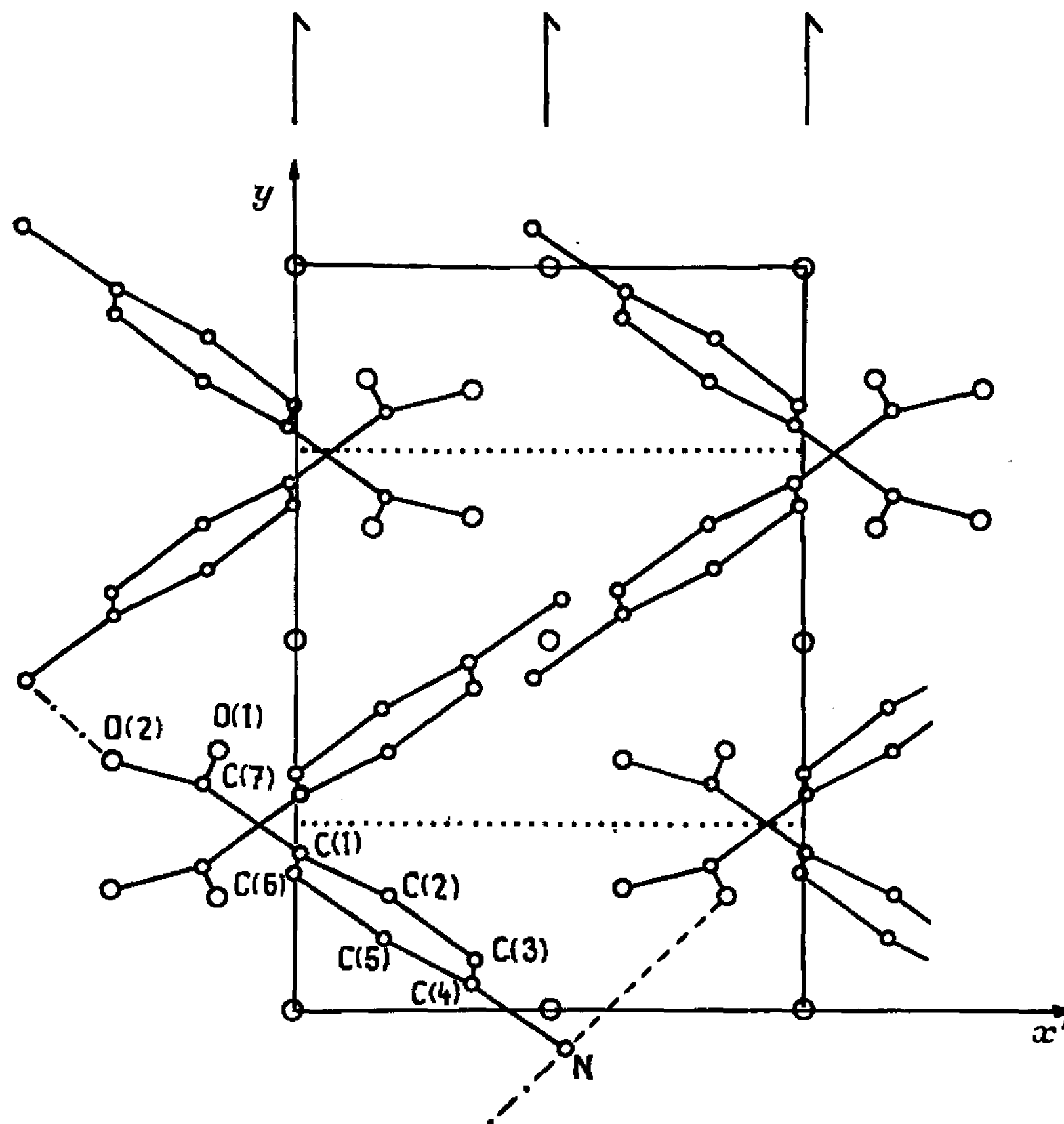


Fig. 1.

Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 6,275 \pm 0,015 \text{ \AA}, \\ b &= 8,55 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ c &= 12,80 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ \beta &= 108^\circ \pm 30'; \\ &4 \text{ molécules par maille;} \\ &\text{Groupe de symétrie } P 2_1/c. \end{aligned}$$

Les facteurs de structure ont été obtenus à partir des intensités des taches de diffraction mesurées visuellement sur des rétigrammes de De Jong.

L'hypothèse de départ a été obtenue à partir des sections tridimensionnelles de l'espace de Patterson perpendiculairement à l'axe  $Ox$ .



L'affinement à trois dimensions a été effectué par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M. 1620. Il a porté sur 800 facteurs de structure indépendants observés.

Après 7 cycles d'affinement tridimensionnel le facteur de reliabilité est 0,17.

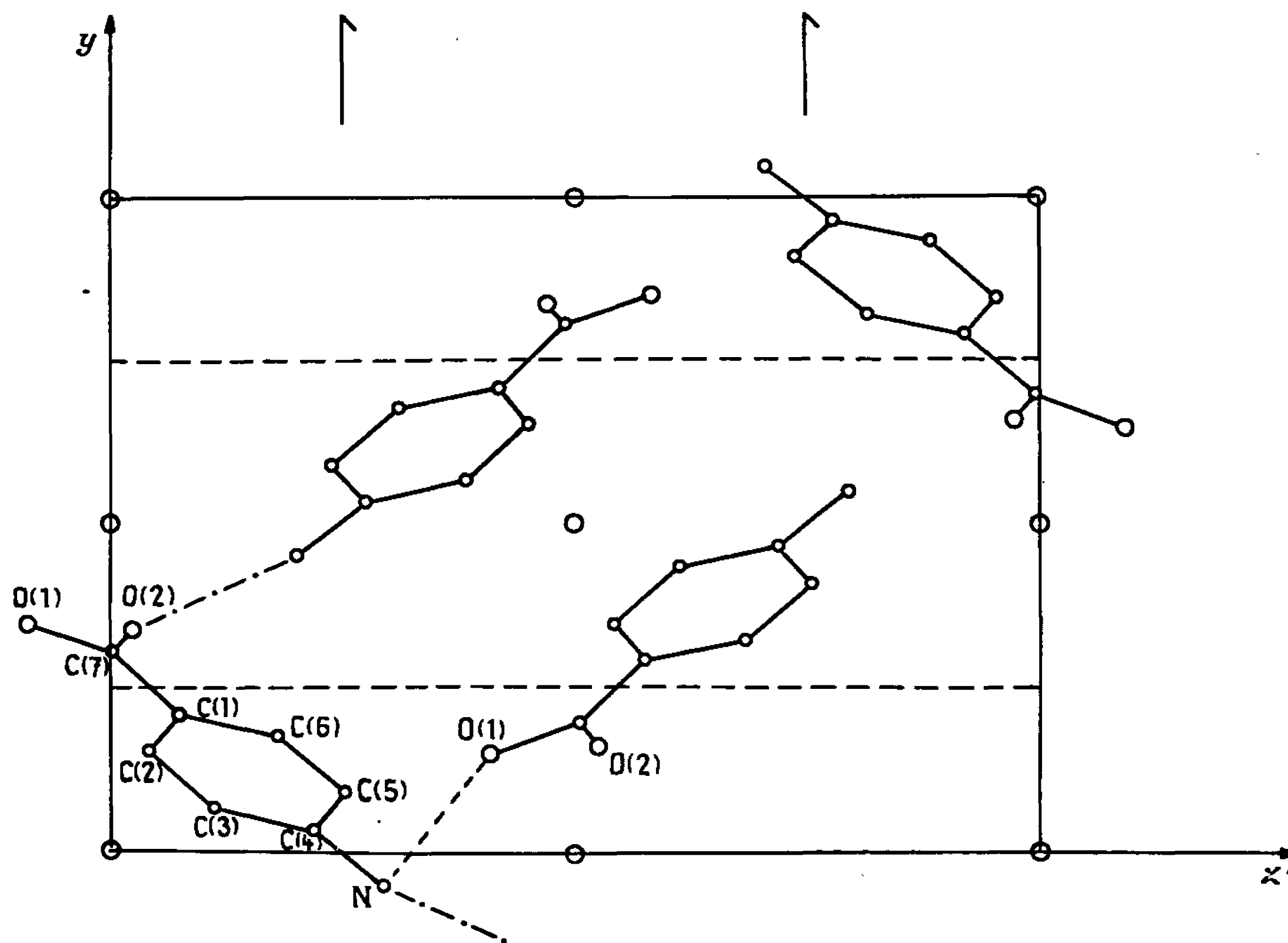


Fig. 2.

Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
C (1).....	0,012	0,210	0,078
C (2).....	0,008	0,181	0,183
C (3).....	0,180	0,094	0,255
C (4).....	0,349	0,033	0,221
C (5).....	0,356	0,064	0,115
C (6).....	0,183	0,154	0,044
C (7).....	— 0,175	0,304	0,002
N. ....	0,527	— 0,051	0,296
O (1).....	— 0,143	0,349	— 0,090
O (2).....	— 0,346	0,338	0,023

Le coefficient moyen d'agitation thermique B est  $2 \text{ \AA}^2$ . L'affinement se poursuit pour préciser les valeurs des coordonnées atomiques et les coefficients individuels d'agitations isotropes et anisotropes.

Sur les figures 1 et 2 sont représentées les projections sur les plans  $x'Oy$  et  $yOz'$ .

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Le thioborate*  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ . Note (\*) de MM. **PAUL HAGENMULLER**, **FRANÇOIS CHOPIN** et **BERNARD CASTAGNA**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude en cartouche de graphite entre 700 et 950°C du système  $\text{PbS-B}_2\text{S}_3$  ne laisse apparaître qu'une seule phase nouvelle, le thioborate  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ . Le réseau cristallin comporte une symétrie quadratique ( $a = b = 9,60 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,47 \text{ \AA}$ ) avec huit motifs par maille. Quelques propriétés ont été mises en évidence.

Le système  $\text{PbS-B}_2\text{S}_3$  a été étudié dans le cadre d'un travail d'ensemble sur les thioborates [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Les réactions sont effectuées à partir de mélanges en proportions voulues de sulfure de plomb  $\text{PbS}$ , de bore et de soufre. Le bore utilisé est la variété rhomboédrique  $\alpha$  préparée au laboratoire avec une pureté supérieure à 99,5 % (<sup>3</sup>). La masse réactionnelle est isolée de l'enceinte scellée de silice grâce à une protection de graphite. La réaction est effectuée entre 700 et 950°C; elle exige 18 h environ à cette température. Elle est suivie d'un recuit à 500°C destiné à améliorer la cristallisation.

Pour un rapport moléculaire  $n = \text{PbS/B}_2\text{S}_3 = 2$ , nous séparons aisément une couche amorphe, très hygroscopique, de sulfure  $\text{B}_2\text{S}_3$  d'une masse fondue noirâtre d'éclat métallique, les spectres Debye-Scherrer y révèlent la présence, à côté d'une phase nouvelle, d'un excès de  $\text{PbS}$ .

Pour le rapport  $n \leq 1$ , la phase nouvelle apparaît seule dans le culot fondu.

Le produit obtenu pour  $n = 1$  est soumis après broyage à une thermolyse sous vide en l'absence de silice. Au-dessus de 600°C, un sublimat de  $\text{B}_2\text{S}_3$  prend naissance sur les parois froides de l'appareil; un résidu de sulfure  $\text{PbS}$  se forme dans la nacelle et dans son voisinage immédiat et nous recueillons dans une zone intermédiaire un anneau cristallin dont le spectre de diffraction X est identique à celui du produit de départ. Le nouveau composé se volatilise donc au-delà de 600°C avec dissociation en  $\text{PbS}$  et  $\text{B}_2\text{S}_3$  gazeux et c'est pourquoi il était nécessaire de le préparer en présence d'un excès de  $\text{B}_2\text{S}_3$ .

Les cristaux de la phase inconnue ont été dissous dans l'acide chlorhydrique très dilué à ébullition, de manière à précipiter  $\text{PbS}$ . Le soufre résiduel distille sous forme d'hydrogène sulfuré, celui-ci est dosé selon le processus habituel sous forme de sulfate de baryum; l'acide borique obtenu est titré potentiométriquement par la soude en présence de mannitol.

Les données analytiques permettent d'attribuer au composé obtenu la formule  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$  :

	Expér.	Théor.
Pb (%).....	69,2	69,49
B (%).....	3,6	3,63
S (%).....	26,8	26,88



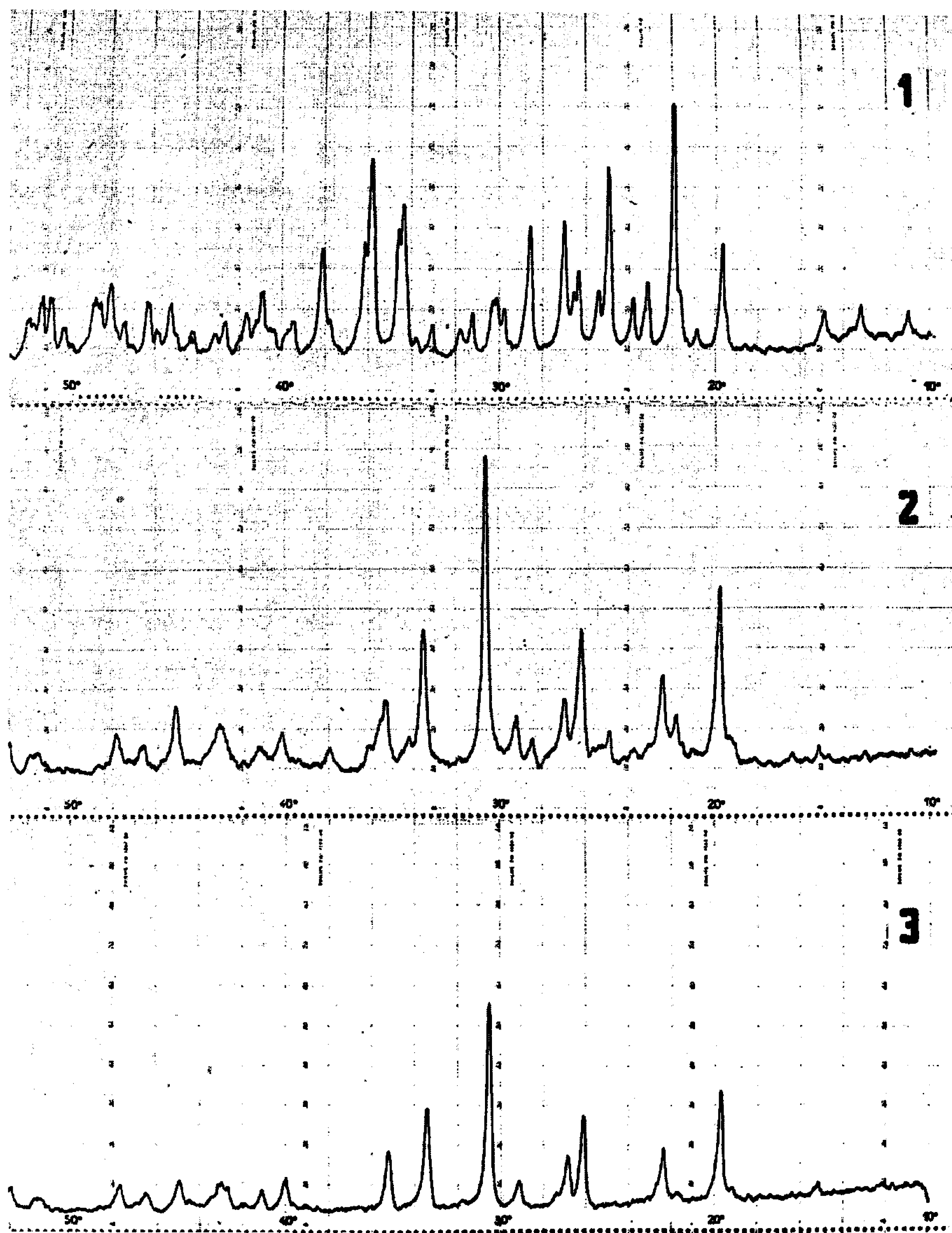
$\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_3$  n'est que très légèrement sensible à l'action de la vapeur d'eau; finement broyé, c'est une poudre rouge de densité  $5,40 \text{ g/cm}^3$ , dont le point de fusion, déterminé par analyse thermique différentielle, se situe à  $600 \pm 5^\circ\text{C}$ .

L'étude radiocristallographique sur monocristal a été effectuée à l'aide du rayonnement  $\text{K}_\alpha$  du cuivre. Un examen des diagrammes de Laue montre que le cristal possède un axe quaternaire perpendiculaire à deux axes binaires : sa symétrie est donc quadratique.

Les diagrammes de Bragg et les rétigrammes nous fournissent les paramètres en première approximation; ceux-ci, affinés à partir des raies du

$d(\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h, k, l$	$d(\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h, k, l$
8,15.....	tf	1 0 1	2,099.....	tf	1 1 7
6,77.....	f	1 1 0	2,054.....	tf	2 2 6
6,02.....	f	1 0 2	2,011.....	m	{ 2 0 7
4,797.....	tf	2 0 0			{ 3 0 6
4,564.....	m	{ 1 0 3	1,982.....	tf	4 2 3
		{ 2 0 1	1,966.....	f	{ 2 1 7
4,275.....	tf	2 1 0			{ 3 1 6
4,118.....	m	1 1 3	1,897.....	m	{ 1 0 8
4,071.....	TF	2 0 2			{ 4 0 5
3,867.....	m	0 0 4			{ 4 3 2
3,745.....	m	2 1 2	1,869.....	f	{ 5 0 2
3,584.....	TF	1 0 4			{ 5 1 1
3,504.....	m	2 0 3	1,8216.....	f	{ 3 0 7
3,389.....	m	2 2 0			{ 3 3 5
3,311.....	F	{ 2 1 3			{ 2 0 8
		{ 2 2 1	1,7985.....	m	{ 4 3 3
3,134.....	F	3 0 1			{ 5 0 3
2,971.....	m	{ 3 0 2	1,7790.....	f	5 2 0
		{ 3 1 1	1,7693.....	f	{ 5 1 3
2,868.....	f	2 1 4			{ 5 2 1
2,820.....	f	{ 1 1 5	1,7205.....	tf	{ 4 3 4
		{ 3 1 2			{ 5 0 4
2,720.....	III	3 0 3	1,7007.....	tf	{ 3 2 7
2,617.....	F	{ 3 1 3			{ 3 3 6
		{ 3 2 1	1,6802.....	tf	2 2 8
2,514.....	TF	{ 2 1 5	1,6250.....	f	4 0 7
		{ 3 2 2	1,5983.....	f	2 1 9
2,368.....	F	{ 3 2 3			{ 3 2 8
		{ 4 0 1	1,5666.....	tf	{ 5 3 3
2,283.....	f	{ 2 2 5			{ 6 0 2
		{ 4 0 2	1,5433.....	m	5 2 5
2,234.....	tf	{ 3 3 1	1,5146.....	f	{ 3 0 9
		{ 4 1 2			{ 5 3 4
2,207.....	m	2 1 6	1,4937.....	f	{ 3 1 9
		{ 3 1 5			{ 5 4 1
2,170.....	f	{ 3 3 2			{ 2 0 10
		{ 4 0 3	1,4715.....	m	{ 3 3 8
2,122.....	f	{ 4 1 3			{ 5 4 2
		{ 4 2 1			





spectre de poudre, comportent les valeurs suivantes :

$$a = b = 9,60 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 15,17 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

La densité théorique, calculée sur la base de huit motifs par maille, est  $5,55 \text{ g/cm}^3$ .

Le tableau donne l'indexation du diagramme de poudre.

Le spectre infrarouge a été enregistré, soit à partir d'une suspension dans le nujol, soit à partir d'une pastille de KBr. Lorsque la fréquence



est supérieure à  $800\text{ cm}^{-1}$ , nous sommes gênés par une forte diffusion; au-dessous, des bandes correspondant à 730, 675, 600 et  $550\text{ cm}^{-1}$  se dégagent d'un massif d'absorption.

La résistivité de  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_3$  est au moins égale à  $10^{10}\Omega.\text{cm}$ .

Il est indispensable d'éviter tout contact entre le mélange réactionnel et la paroi de silice lors de la préparation de  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_3$  attaque en effet la silice avec formation du thiosilicate de plomb  $\text{Pb}_2\text{SiS}_4$  récemment obtenu par P. Hagenmuller et G. Perez par synthèse directe <sup>(1)</sup>.

La figure 1 donne le diffractogramme X de  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_3$ , la figure 2 caractérise le produit obtenu par action de  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_3$  sur la silice à  $800^\circ\text{C}$ , la figure 3 correspond à  $\text{Pb}_2\text{SiS}_4$ .

Une étude structurale de  $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_3$  est actuellement en cours au laboratoire.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> P. HAGENMULLER et F. CHOPIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5578.

<sup>(2)</sup> F. CHOPIN et A. HARDY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 142.

<sup>(3)</sup> P. HAGENMULLER et R. NASLAIN, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 2, 1965, p. 225.

<sup>(4)</sup> P. HAGENMULLER et G. PEREZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 167.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, avenue de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Isolement de deux nouveaux diols monoterpéniques de l'essence de géranium bourbon* <sup>(1)</sup>. Note de M. CHARLES GIANNOTTI, présentée par M. Charles Dufraisse.

Nous avons isolé et identifié deux nouveaux composés contenus dans les queues de distillation de l'essence de géranium bourbon : il s'agit du diméthyl-2.6 octane-diol-2.8 (7-hydroxytétrahydrogéraniol ou 7-hydroxydihydrocitronellol) (I) et du diméthyl-2.6 octène-6 diol-2.8 (7-hydroxy 6.7-dihydrogéraniol) (VI).

Les queues de distillation de l'essence de géranium bourbon sont constituées par de notables quantités d'esters, et en particulier, les tiglates de géranyle qui représentent les principaux constituants de ce mélange.

Nous avons recherché la présence possible de nouveaux alcools. Après avoir extrait les aldéhydes et les cétones par le réactif de Girard, nous avons saponifié l'huile, puis distillé les parties neutres. Nous avons étudié la fraction  $\bar{E}_{0,01}$ -80-110°; elle est constituée par un mélange complexe d'alcools difficiles à séparer.

Après plusieurs chromatographies sur alumine neutre, nous avons pu isoler et caractériser le géraniol et l'élémol <sup>(2)</sup>, ainsi que deux autres substances très polaires. Elles ont été purifiées par la chromatographie préparative en phase gazeuse sur colonne de silicone à 170°, de leurs acétates.

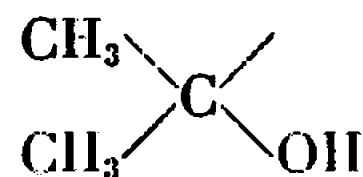
*7-hydroxytétrahydrogéraniol* (7-hydroxydihydrocitronellol). — Les caractéristiques de son acétate sont  $\bar{E}_{0,01}$  80-85°;  $n_D^{20}$  1,4358;  $[\alpha]_D^{20} + 8,4$  (mesuré sans solvant).

L'analyse élémentaire est en accord avec la formule  $C_{12}H_{24}O_3$ , calculé %, C 66,63; H 11,18; trouvé %, C 66,77; H 11,25.

Le spectre infrarouge comporte une bande OH à  $3\,500\text{ cm}^{-1}$ , une bande C=O à  $1\,730\text{ cm}^{-1}$ , une bande acétate à  $1\,240\text{ cm}^{-1}$  et une bande C—O d'alcool tertiaire à  $1\,170\text{ cm}^{-1}$ . Le produit doit donc être le mono-acétate d'un diol et la fonction non acétylée est vraisemblablement tertiaire.

Le spectre de R. M. N. de l'acétate comporte un triplet (2 H) centré à 245 c/s ( $J = 7\text{ c/s}$ ) qui représente les deux hydrogènes du système —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO—CH<sub>3</sub> et un singulet (3 H) à 117 c/s dû à

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—O—C—CH}_3 \end{array}$$
 Le produit extrait de l'essence est un diol qui comporte, en plus de la fonction alcool tertiaire, une fonction alcool primaire. Le spectre de R. M. N. indique en outre la présence d'un méthyle secondaire (doublet centré à 57 c/s,  $J = 6\text{ c/s}$ ), d'un singulet (6 H) à 69 c/s (valeur légèrement déblindée pour un CH<sub>3</sub>), qui rend très probable la présence du système

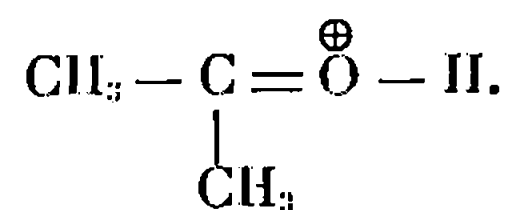


et d'un pic (1 H) à 117 c/s qui disparaît après deutération.

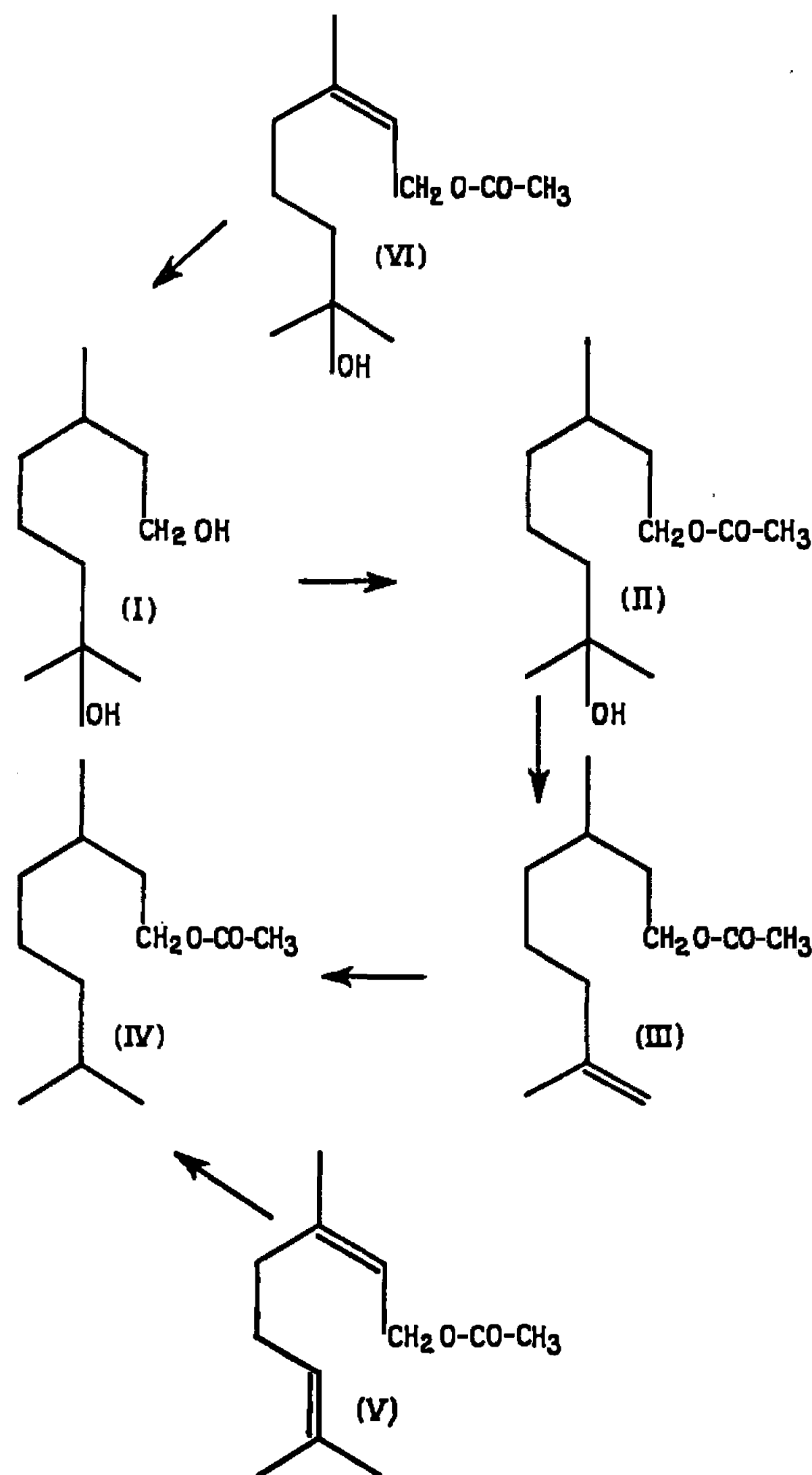


Finalement, on note l'absence de proton vinylique.

Le spectre de masse ne donne pas de pic moléculaire, mais un pic à  $M-15$  dû à la perte d'un méthyle et un pic à  $M-75$ ,  $m/e = 141$  dû à la perte d'un méthyle et d'une molécule d'acide acétique. On observe de plus un pic à  $m/e = 59$  attribuable à l'ion



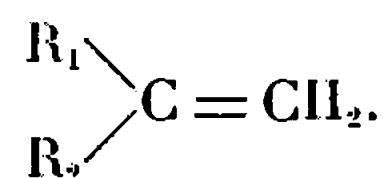
Le spectre de masse du produit équilibré avec du deutérium donne le pic à  $m/e = 60$ .



En conséquence, la substance isolée à partir de l'essence de géranium bourbon doit être un diol saturé aliphatique et si l'on admet qu'elle possède un squelette terpénique normal, la seule structure en accord avec les résultats ci-dessus est (I). Cette substance semble n'avoir jamais été trouvée dans la nature; rappelons que l'aldéhyde correspondant, l'hydroxycitronellal, est utilisé en parfumerie.



Sa structure a été confirmée de la façon suivante : lorsqu'on déshydrate l'hydroxyacétate (II) par le chlorure de thionyle dans la pyridine, on isole après chromatographie sur colonne au nitrate d'argent, un acétate insaturé (III), dont le spectre infrarouge montre une bande assez intense à  $1645\text{ cm}^{-1}$  et une autre à  $887\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques du système



L'hydrogénation de (III) conduit au produit (IV). Cette substance possède le même spectre infrarouge, le même  $R_f$  par chromatographie en couche mince sur gel de silice, le même temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse sur silicone, que l'acétate de tétrahydrogéraniol authentique.

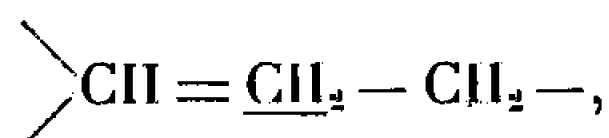
Les spectres de R. M. N. et de masse des deux composés sont identiques.

*7-hydroxy 6.7-dihydrogéraniol*. — Les caractéristiques de son acétate sont :  $E_{0,01}$  80-85°;  $n_D^{21}$  1,4591.

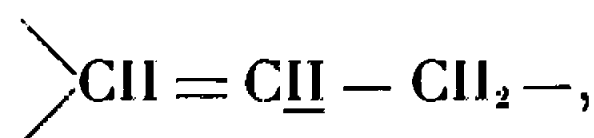
L'analyse élémentaire est en accord avec la formule brute  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , calculé %, C 67,25; H 10,35; trouvé %, C 67,30; H 10,14.

Le spectre infrarouge diffère de celui de l'acétate de tétrahydroxygéraniol par une bande d'insaturation à  $1675\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $840\text{ cm}^{-1}$  attribuable à une double liaison trisubstituée.

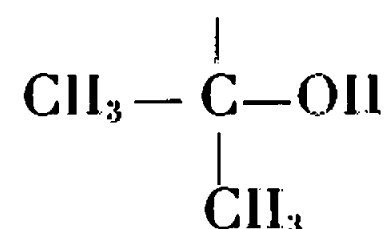
Le spectre de R. M. N. montre un doublet (2 H) centré à 267 c/s ( $J = 7\text{ c/s}$ ), qui représente les deux hydrogènes du système allylique :



un triplet (1 H) centré à 315 c/s ( $J = 7\text{ c/s}$ ) attribué à



trois singulets : l'un (3 H) à 101 c/s correspondant à une méthyle allylique, l'autre (6 H) à 68 c/s pour



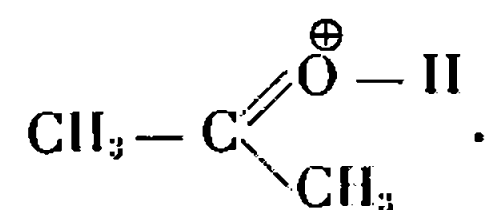
et le dernier (3 H) à 117 c/s pour



Le diol provenant de l'essence, comme le précédent, doit donc comporter une fonction alcool primaire et une autre tertiaire.



Le spectre de masse ne donne pas de pic moléculaire, mais on observe un pic à M-60 ( $m/e = 154$ ), dû à la perte d'acide acétique et un pic à  $m/e = 59$  attribuable à l'ion



Le spectre de masse du produit deutéré donne un pic à  $m/e = 60$ .

Donc, la substance isolée dans l'essence de géranium bourbon doit être un diol insaturé avec une fonction alcool allylique. Si, comme précédemment on admet qu'elle possède un squelette terpénique normal, la seule structure en accord avec les résultats ci-dessus est (IV) <sup>(3)</sup>. Ce produit n'a jamais été isolé, ni étudié.

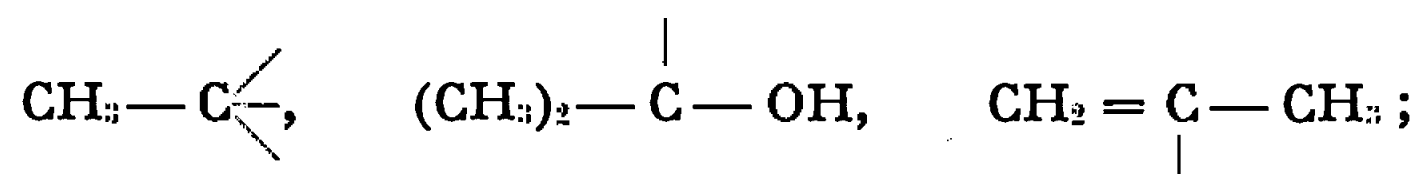
Lorsqu'on hydrogène cet acétate on obtient un composé ayant des spectres infrarouges, de R. M. N. et de masse identiques au 7-hydroxy-tétrahydrogéraniol (II). Ils ont le même  $R_f$  en chromatographie en couche mince sur gel de silice, et le même temps de rétention en chromatographie en phase vapeur sur silicone.

(<sup>1</sup>) Document retiré du pli cacheté n° 14.793 déposé le 21 juin 1965, ouvert à la demande de l'auteur le 20 décembre 1965.

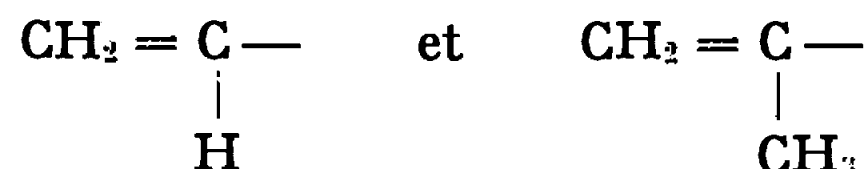
(<sup>2</sup>) *Éléamol* : L'analyse élémentaire est en accord avec la formule brute  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ , calculé %, C 81,20; H 11,79; trouvé %, C 81,02; H 11,76.

Le spectre infrarouge est identique à celui donné dans la littérature [<sup>(2)</sup>, (<sup>1</sup>)].

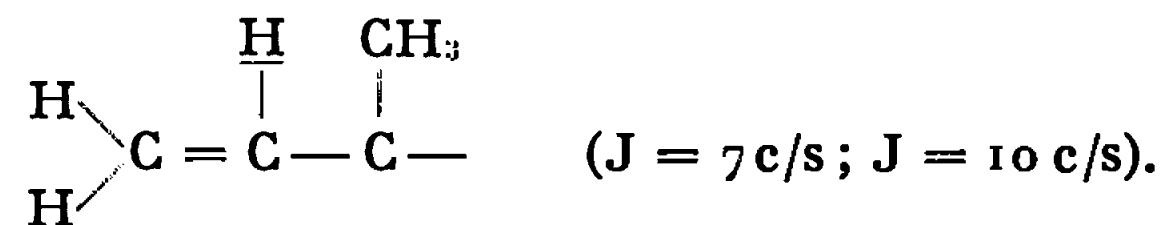
Le spectre de R. M. N. est en accord avec sa structure : on observe effectivement trois singulets, l'un à 58 c/s (3 H), l'autre à 69 c/s (6 H) et le dernier à 102 c/s (3 H), attribuables respectivement à :



un massif centré à 285 c/s (4 H) attribué à



et un quadruplet (1H) centré à 347 c/s attribué au proton



(<sup>3</sup>) T. G. HALSALL, P. W. THIOBALD et K. B. WALSHAW, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1029.

(<sup>4</sup>) V. SYKOVA, V. HÉROUT, J. PLIVA et F. SORM, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 19, 1954, p. 124.

(<sup>5</sup>) Renvoi conforme au manuscrit, il y a lieu de lire (VI) et non (IV).

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)



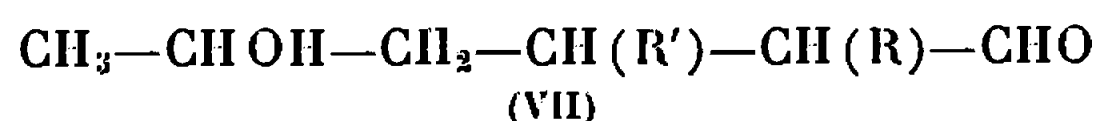
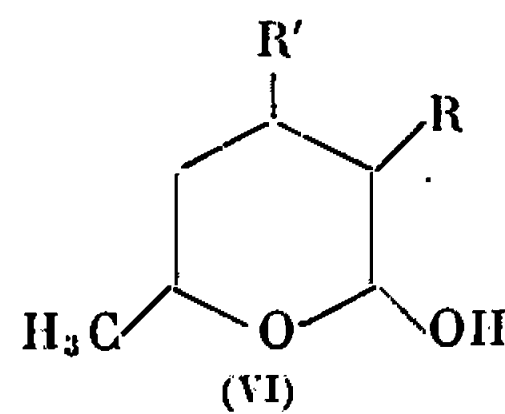
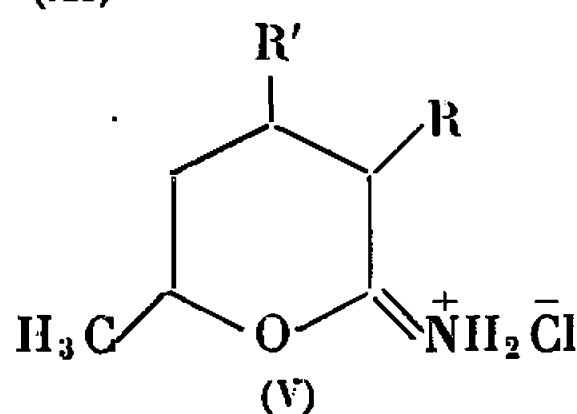
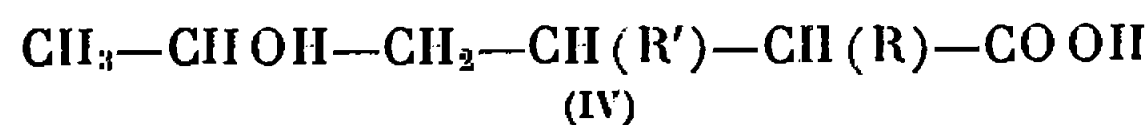
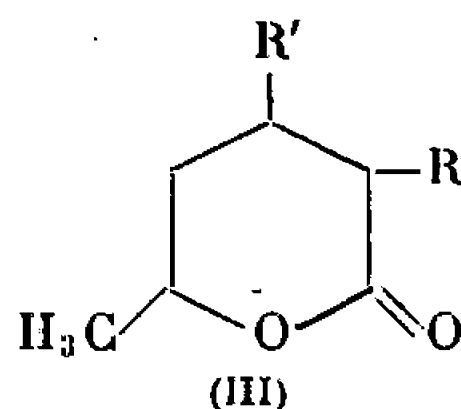
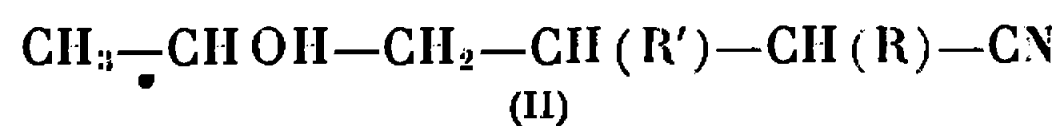
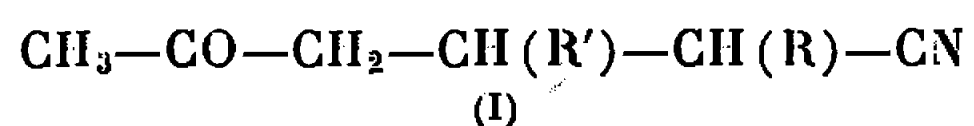
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le passage des nitriles  $\delta$ -alcools aux olides-1.5 et aux hydroxy-2 tétrahydropyrannes*. Note (\*) de MM. JEAN COLONGE et FRANÇOIS GUIGUES, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les nitriles  $\delta$ -cétoniques sont réduits par le borohydrure de potassium en nitriles  $\delta$ -alcools qu'on convertit en  $\delta$ -olides par une réaction de Pinner intramoléculaire; en outre, par hydrogénation en présence de semicarbazide, suivie d'une hydrolyse, ces mêmes nitriles fournissent des hydroxy-2 tétrahydropyrannes.

Les nitriles  $\delta$ -cétoniques (I) sont réduits habituellement en nitriles  $\delta$ -alcools (II) soit par l'isopropylate d'aluminium (<sup>1</sup>), soit par le borohydrure de lithium (<sup>2</sup>); nous avons constaté que le borohydrure de potassium, en milieu hydrométhanolique, convenait parfaitement bien et que, par une opération très simple, on obtenait des rendements de 80 à 90 % de la théorie.

La passage des nitriles  $\delta$ -alcools (II) aux lactones (III) est réalisé le plus souvent en passant à l'acide-alcool (IV), obtenu par hydrolyse alcaline de (II), l'acide-alcool étant ensuite lactonisé.

Nous inspirant d'un essai de Salomon (<sup>3</sup>) et de Wieland (<sup>4</sup>) consistant dans la formation d'un chlorhydrate d'iminolactone par action d'acide chlorhydrique anhydre sur la solution étherée d'un nitrile  $\gamma$ -alcool et l'obtention de la lactone par hydrolyse du chlorhydrate, il nous a paru intéressant d'examiner si cette réaction de Pinner intramoléculaire serait réalisable sur les nitriles  $\delta$ -alcools. Nous avons bien obtenu, dans les mêmes conditions que précédemment, d'abord les chlorhydrates d'iminolactones (V), sous forme d'huiles incristallisables, puis par hydrolyse, les hexanolides-1.5 (III); les rendements varient de 78 à 90 % de la théorie.



D'autre part, l'un de nous a déjà signalé (<sup>5</sup>) que les nitriles  $\delta$ -alcools, hydrogénés catalytiquement en présence de semicarbazide, donnent les semi-carbazones d'aldols-1.5 (VII) qui, par hydrolyse, conduisent aux



aldols correspondants existant principalement sous leurs formes tautomères hydroxy-2 tétrahydropyranniques. Jusqu'ici ce procédé n'avait fourni que des tétrahydropyrannols-2 substitués soit en 5, soit en 6, soit simultanément en 5 et en 6; les nitriles  $\gamma$ -alcools (II) que nous avons préparés permettent d'obtenir les tétrahydropyrannols-2 substitués simultanément en 3 et en 6 ou en 4 et en 6 (VI) et qui sont tautomères des aldols (VII).

Nous examinons l'extension de la réaction intramoléculaire de Pinner aux nitriles-alcools  $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$  ( $n \geq 4$ ).

Les composés préparés sont décrits dans le tableau ci-dessous.

Noms des composés.	Formules.	R.	R'.	É (°C/mm Hg).	$d_4^{25}$ .	$n_D^{25}$ .	Dérivé cristallisé.
<i>Alcoylhexanol-5 nitriles (II).</i>							
Méthyl-2.....	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$	$\text{CH}_3$	H	118/12	0,927	1,438 0	Dinitrobenz. F 52°
Méthyl-3.....	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$	H	$\text{CH}_3$	119/12	0,936	1,441 0	—
Éthyl-2.....	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	136/17	0,913	1,440 8	—
Éthyl-3.....	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	129/12	0,931	1,446 8	—
Propyl-2.....	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$	$\text{C}_3\text{H}_7$	H	143/18	0,910	1,442 1	—
Propyl-3.....	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$	H	$\text{C}_3\text{H}_7$	139/13	0,923	1,447 5	Ester allophan. F 90°
<i>Alcoylhexanolides-1.5 (III).</i>							
Méthyl-2.....	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{CH}_3$	H	$\left\{ \begin{array}{l} 107/16 \\ \text{F } 50^\circ \end{array} \right\}$	—	—	Hydrazinolactone F 94°
Méthyl-3 (*).....	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	H	$\text{CH}_3$	110/16	1,022	1,446 0	—
Éthyl-2 (*).....	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	118/17	0,984	1,447 3	Hydrazinolactone F 97°
Éthyl-3.....	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	126/15	0,991	1,451 7	» F 62°
Propyl-2.....	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7$	H	128/16	0,975	1,453 4	» F 104°
Propyl-3.....	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	H	$\text{C}_3\text{H}_7$	139/18	0,977	1,453 7	» F 94°
<i>Dialcoyltétrahydropyrannols-2 (VI).</i>							
Diméthyl-3.6 (*)....	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{CH}_3$	H	81/13	0,979	1,444 2	—
Diméthyl-4.6.....	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	H	$\text{CH}_3$	81/12	0,977	1,445 8	—
Éthyl-3 méthyl-6....	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	103/17	0,968	1,449 2	—
Éthyl-4 méthyl-6....	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	100/14	0,972	1,451 7	—
Propyl-3 méthyl-6...	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7$	H	114/16	0,954	1,452 7	—
Propyl-4 méthyl-6...	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	H	$\text{C}_3\text{H}_7$	117/17	—	1,451 8	—

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) B. BRAUDE, *Chem. Abst.*, 52, 1958, p. 20152.

(2) M. DUCLOUX, *Thèse*, Lyon, 1965.

(3) R. SALOMON, *Chem. Abst.*, 45, 1951, p. 552.

(4) T. WIELAND et coll., *Ber.*, 85, 1952, p. 1035.

(5) J. COLONGE et coll., *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2498; *Bull. Soc. chim., Fr.* 1963, p. 553.

(6) G. YOUNGS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1346; H. WILEY et J. HART, *Ibid.*, 77, 1955, p. 2340.

(7) M. BADOCHÉ, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 405.

(8) E. MERK, E. P. n° 701220; *Chem. Abst.*, 49, 1955, p. 2521.

(Faculté des Sciences de Lyon,  
Laboratoire de Chimie Organique,  
43, boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée des dialcoyl-3.3 diènes-1.2 et des vinylidèncyclopropanes à l'égard du dichloro- et du dibromocarbène.*  
 Note (\*) de MM. ARTHUR BEZAGUET et MARCEL BERTRAND, présentée par M. Georges Champctier.

Une étude compétitive permet de mettre en évidence le rôle de l'encombrement stérique dans la réaction d'addition d'un dihalogénocarbène sur certains carbures alléniques.

Dans le but d'étudier la réactivité des carbures alléniques du type



à l'égard du dichloro et du dibromocarbène nous avons effectué une série d'expériences de compétition en utilisant une méthode analogue à celle décrite par Skell et Garner (<sup>1</sup>), Doering et Henderson (<sup>2</sup>), H. D. Hartzler (<sup>3</sup>).

Ces expériences ont été conduites de la façon suivante :

Dans un petit réacteur, équipé d'un agitateur et de deux ampoules à brome, on place 0,1 mole de tertibutylate de potassium. Par l'une des deux ampoules à brome on introduit un mélange constitué par 0,1 mole de diméthylallène (ce carbure étant pris comme carbure de référence) et par 0,1 mole d'un autre carbure allénique de la série étudiée.

Le dispositif d'agitation étant mis en marche, on refroidit le mélange, on maintient sa température entre — 8 et — 10° et l'on fait couler grâce à l'autre ampoule à brome 0,01 mole, soit de chloroforme, soit de bromoforme.

Après 5 h d'agitation on filtre le liquide contenu dans le réacteur et l'on analyse les produits de la réaction par chromatographie en phase vapeur.

Des expériences préliminaires (voir remarque) nous ont montré que, dans les conditions utilisés : CX<sub>2</sub> obtenu par action de l'haloforme CHX<sub>3</sub> sur le tertibutylate de potassium se fixait sur la double liaison 2,3 du carbure allénique, c'est-à-dire sur la double liaison la plus activée par les groupements donneurs, en donnant des composés du type :

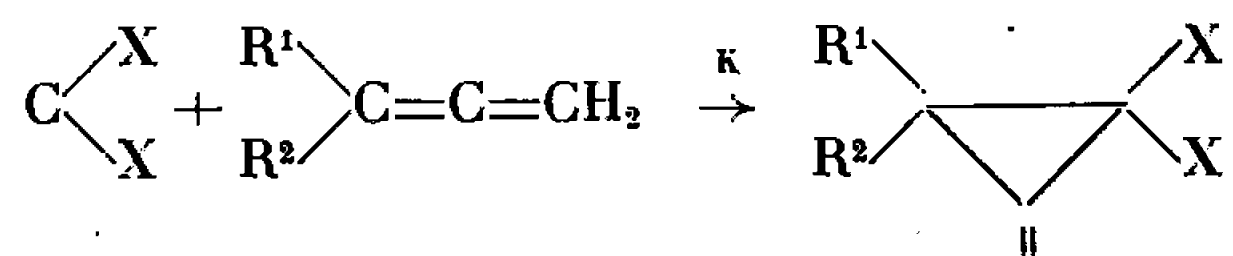


Les chromatographies des produits de compétition ont été effectuées en utilisant à des températures convenables une colonne de Silicone oil DC 200 à 10 % sur chromosorb P, de 250 cm de longueur.



Les pics correspondant aux dihalogénométhylèncyclopropanes sont repérés en injectant au préalable, dans les mêmes conditions expérimentales, un mélange de deux échantillons authentiques des deux gemdihalogénométhylèncyclopropanes devant se former dans l'expérience de compétition. Ce mélange dont on connaît la composition pondérale, permet le tarage du chromatographe.

Les réactions étudiées étant du type :



Le rapport des constantes de vitesse pour deux réactions concurrentes est donné par la relation

$$\frac{\text{K}}{\text{K}_0} = \frac{\text{P}}{\text{P}_0} \times \frac{\text{A}_0}{\text{A}},$$

où P représente la fraction molaire du dérivé gemdihalogéné et A représente la fraction molaire du carbure allénique.

Les constantes affectées de l'indice 0 correspondent au diméthylallène.

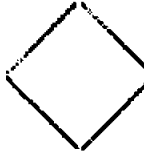
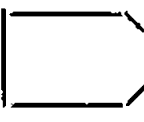
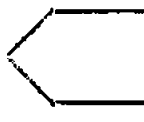
Pour que la relation (1) soit applicable, il faut :

1° opérer sur de grands excès de carbure;

2° que les réactions compétitives soient du même ordre;

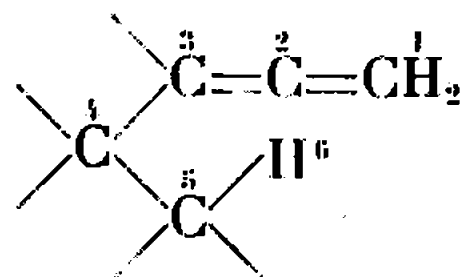
3° que les produits résultant de la réaction subsistent dans les conditions de l'expérience sans donner lieu à des réactions secondaires. Les conditions sont satisfaites pour les diverses expériences effectuées.

Les résultats expérimentaux sont réunis dans le tableau ci-dessous.

$\frac{\text{K carbure allénique}}{\text{K}_0 \text{ diméthylallène}}$		
Carbure allénique	CBr <sub>2</sub> .	CCl <sub>2</sub> .
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C = C = CH <sub>2</sub> .....	1	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ .....	0,56	0,64
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$ .....	0,21	0,11
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$ .....	0	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$ .....	0,37	0,28
 C = C = CH <sub>2</sub> .....	1,57	1,67
 C = C = CH <sub>2</sub> .....	0,98	1,4
 C = C = CH <sub>2</sub> .....	0,55	0,67

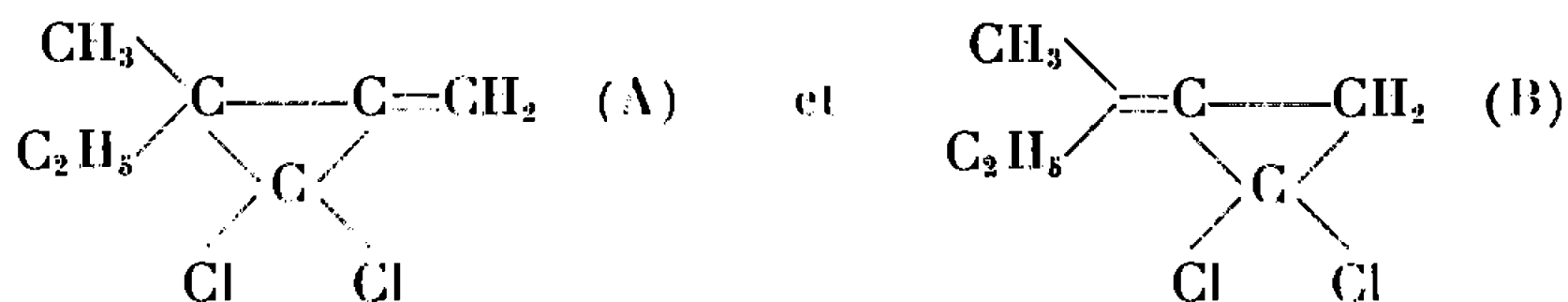


Ils mettent en évidence l'influence de l'encombrement stérique dans la série étudiée. Si l'on numérote les atomes, comme l'indique schématiquement la figure, il semble que ce soient les atomes portant le n° 6 qui gênent le plus l'approche du carbène



L'examen des modèles moléculaires confirme cette façon de voir.

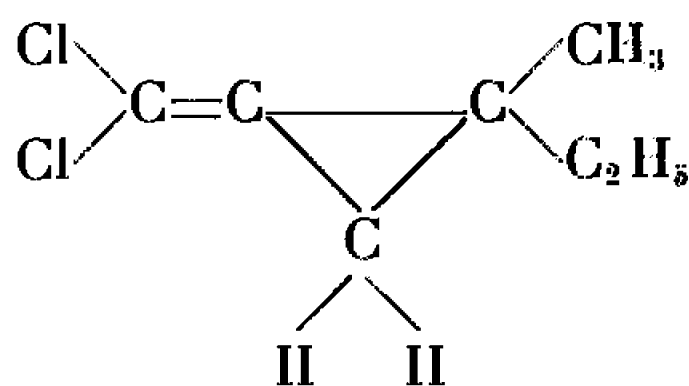
*Remarque.* — Dans une Note précédente <sup>(\*)</sup> nous avons indiqué avoir obtenu par action du dichlorocarbène sur le méthyléthylallène deux



composés dont les structures ont été confirmées par l'examen des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

La chromatographie en phase vapeur des produits obtenus par action du chloroforme sur le mélange tertiobutylate de potassium, pentane, méthyléthylallène nous a montré que seul le composé (A) se formait au cours de la réaction. Le produit (B) résulte d'une isomérisation thermique de (A) pouvant se produire au cours de la distillation.

On observe d'ailleurs la formation simultanée d'un autre isomère (C) auquel les méthodes physiques permettent d'attribuer la formule



Ce résultat est général. L'étude de l'isomérisation thermique des dialcoyl-1.1 dichloro-2.2 méthylènenecyclopropane fera l'objet d'une prochaine publication.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> P. S. SKELL et A. Y. GARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5430.

<sup>(2)</sup> W. V. E. DOERING et W. A. HENDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5274.

<sup>(3)</sup> H. D. HORTZLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4997.

<sup>(4)</sup> A. BEZAGUET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3371.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréosélectivité dans l'addition d'un organomagnésien mixte sur les isomères cis et trans d'un système carbonylé  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthylénique s-cis*. Note (\*) de MM. **JACQUES-ÉMILE DUBOIS** et **MARC DUBOIS**, présentée par M. Henri Moureu.

Pour préciser le rôle de la géométrie du système carbonylé conjugué dans l'addition 1-4, nous avons comparé les comportements des systèmes *s-cis-cis* et *s-cis-trans* en faisant réagir le bromure d'éthylmagnésium sur les isomères *cis* et *trans* de l'éthylidène-2 cyclohexanone. Une bonne stéréosélectivité est observée : addition 1-2 sur le système *s-cis-cis*, addition 1-4 sur le système *s-cis-trans*.

Un mécanisme résultant d'une attaque coplanaire des entités magnésiennes rend mieux compte de ces résultats qu'un mécanisme par approche perpendiculaire.

Si l'addition d'organomagnésiens mixtes sur les systèmes carbonylés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques a fait l'objet de nombreux travaux (<sup>1</sup>), ces études ont porté essentiellement sur l'orientation de la réaction vers, soit l'addition 1-2, soit l'addition 1-4 en fonction de la température, de la nature du magnésien ou de l'action catalytique de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  et peu sur les mécanismes réels de ces orientations.

Dans les études du mécanisme de l'addition 1-4, il n'a été fait appel que tardivement aux arguments qui peuvent résulter d'une connaissance exacte de la géométrie des produits de départ et de ceux de la réaction. Partant de systèmes conjugués *s-trans*, Alexander et Coraor (<sup>2</sup>) ont éliminé l'hypothèse d'un mécanisme cyclique [schéma (I)] proposé par Lutz et Reveley (<sup>3</sup>).

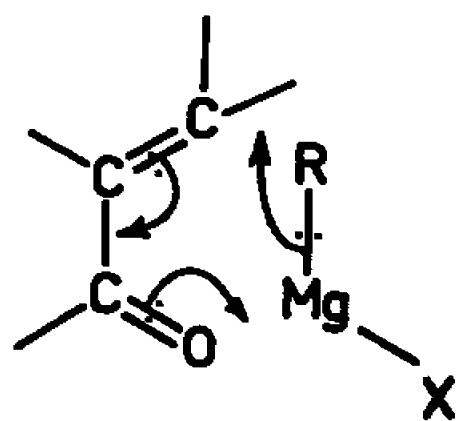


Schéma I.

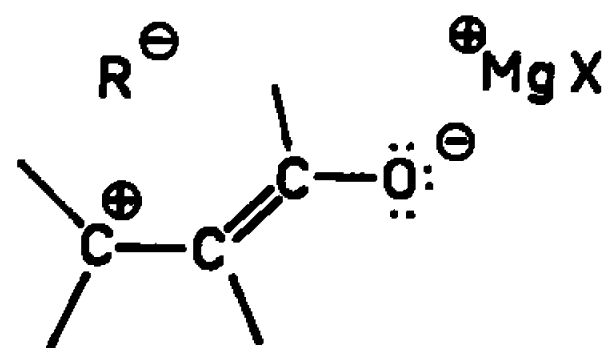


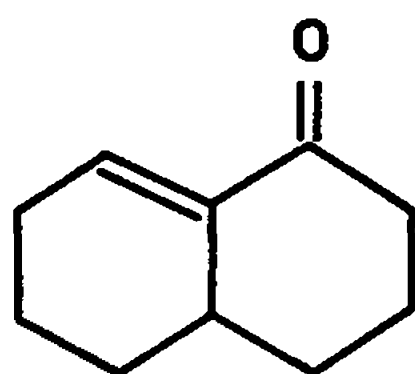
Schéma II.

Le mécanisme ionique opérant par entités plus ou moins solvatées [schéma (II)] a dès lors été envisagé pour rendre compte des additions 1-4 sur ces systèmes *s-trans*.

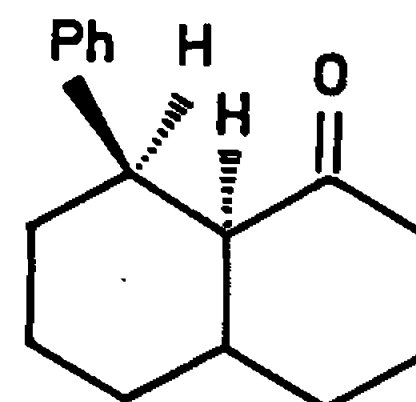
Pour préciser la nature de ce mécanisme, House et Thompson (<sup>4</sup>) ont choisi un système conjugué du type bicyclique, celui de  $\Delta^{8,9}$ -octalone-1 [cétone (I)] afin d'étudier la stéréochimie de l'addition 1-4 du bromure de phénylmagnésium. Sur le système *s-cis-trans* forcé de cette cétone, l'addition 1-4 conduit à une phényl-8 octalone-1 [cétone (II)] avec un



rendement de 43 %. La configuration de (II) leur permet d'envisager l'attaque perpendiculaire au plan du système conjugué par les entités complexes  $R^{\cdot}$  et  $XMg^{+}$ .



Cétone I.



Cétone II.

Cette suggestion d'une attaque perpendiculaire au plan du système conjugué mérite d'être discutée plus à fond pour estimer son bien-fondé. Pour ce faire, nous avons envisagé diverses conséquences qui pourraient découler naturellement du mécanisme proposé. Nous examinerons ici celle relative à l'influence que pourrait avoir le groupe R [schéma (III)] sur l'orientation de l'addition.

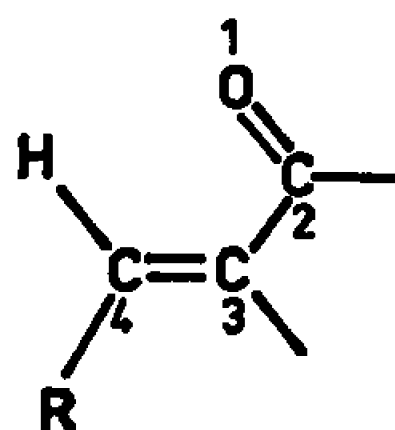
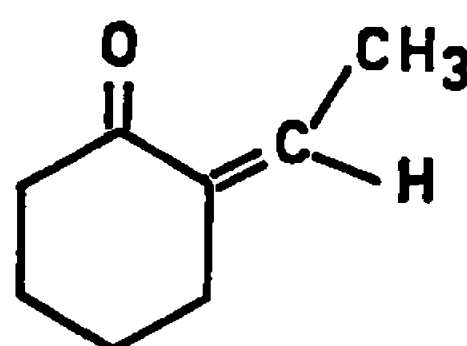
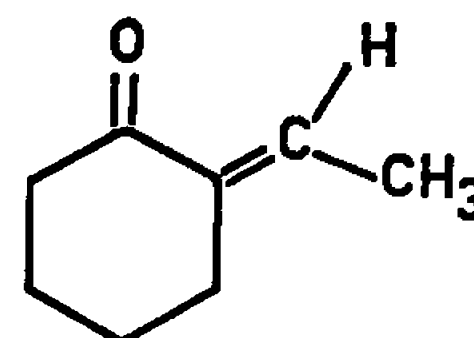


Schéma III.

Dans le cas d'une attaque perpendiculaire, les positions *cis* ou *trans* de ce radical R ne devraient influencer que très peu sur l'orientation, car les effets stériques et polaires de l'environnement sur le carbone  $C_4$  sont dans les deux cas pratiquement identiques. Pour simplifier le problème, nous n'envisageons ici que les cas où le volume de R exclut la possibilité d'une inhibition de coplanéité du système conjugué et où toute inhibition de résonance est écartée. Cette influence du groupe R peut être déterminé par l'étude comparative de l'addition 1-4 sur les isomères *s-cis-cis*, *s-cis-trans* ou *s-trans-cis*, *s-trans-trans*. Dans cette Note, notre choix s'est porté sur les isomères *cis* et *trans* [cétones (III) et (IV)] de l'éthylidène-2 cyclohexanone, système *s-cis* forcé (°) que nous avons fait réagir avec le bromure d'éthylmagnésium.



Cétone III.



Cétone IV.



*Action du bromure d'éthylmagnésium sur la trans-éthylidène-2 cyclohexanone.* — La cétone est ajoutée dans l'éther au magnésien préalablement titré. La solution magnésienne ne change pas d'aspect. Le mélange est traité normalement. La distillation sur colonne à bande tournante montre que le rendement en condensation est de 85 %; 75 % du condensat consistent en un produit ( $\bar{E}_2$  65°;  $n_D^{25}$  1,4566) dont le spectre infrarouge ( $\nu_{C=O}$  1703  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'analyse élémentaire ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , calculé %, C 77,87; H 11,76; trouvé %, C 77,77; H 11,46) montrent qu'il s'agit de la (sec-butyl)<sub>2</sub> cyclohexanone.

*Action du bromure d'éthylmagnésium sur la cis-éthylidène-2 cyclohexanone.* — Le magnésien employé est le même que pour la première condensation. Le rendement de condensation est ici de 75 % mais la distillation ne permet pas de séparer l'alcool et la cétone dont l'analyse infrarouge révèle la présence. Mais en traitant le mélange par le bisulfite de sodium, le produit carbonyle est éliminé et l'on isole l'alcool par distillation (Rdt 75 % du condensat). Il s'agit de l'éthylidène-2 éthyl-1 cyclohexanol ( $\bar{E}_2$  60°;  $n_D^{25}$  1,4840; spectre infrarouge  $\nu_{C=C}$  1613  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{O-H}$  3472  $\text{cm}^{-1}$ ; analyse :  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , calculé %, C 77,87; H 11,76; trouvé %, C 78,01; H 11,36) dont le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme la structure *cis* puisque le proton vinylique absorbe à  $5,3 \cdot 10^{-8}$  ( $5,6 \cdot 10^{-8}$  pour la cétone de départ). De plus, par déshydratation, cet alcool donne un mélange de diènes conjugués.

Expérimentalement la différence des comportements des deux systèmes conjugués apparaît très marquée : alors que le système *s-cis-trans* ne conduit pratiquement qu'à l'addition 1-4, le système *s-cis-cis* ne donne que le produit d'addition 1-2. Une orientation aussi spécifique pour une variation de structure minime (*cis-trans*) a été également signalée pour l'addition du bromure de phénylmagnésium sur un couple d'azlactones  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques (<sup>4</sup>).

L'interprétation de ce comportement n'est pas aisée. D'une part, les coefficients d'extinction moléculaire de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , grandeur liée au degré de conjugaison, sont peu différents ( $\epsilon_{cis} = 4820$ ,  $\epsilon_{trans} = 6170$ ); d'autre part, les modèles moléculaires ne font pas apparaître dans le dérivé *cis* une répulsion du type « méthyle-oxygène » suffisante pour provoquer un gauchissement notable du système conjugué. Un effet particulier lié à la position *trans* ou *cis* du groupe méthyle agissant sur la délocalisation électronique dans le système 1-4 serait donc à écarter. Il n'existe pas non plus d'obstruction géométrique qui différencie l'approche des réactifs perpendiculairement au plan des cétones. Nos constatations rendent donc peu probable l'hypothèse du mécanisme d'attaque perpendiculaire suggéré par House et Thompson.

Un mode d'attaque dans un plan voisin du plan moyen de la molécule, du type cyclique par exemple, rendrait mieux compte de ces faits. Les récents résultats de J. M. Conia et J. Salaun, relatifs à l'isopropyli-



dène-2 cyclobutanone (addition 1-2 à 100 % de l'iodure de méthylmagnésium) viennent à l'appui de cette hypothèse. Notons toutefois que, dans ce dernier cas, en présence de traces de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , l'addition se fait totalement en 1-4<sup>(1)</sup>.

Ces résultats permettent de souligner la difficulté d'opter pour un mécanisme d'addition 1-4 sans avoir envisagé une pluralité de mécanismes non encore précisés. La comparaison de nos résultats aux travaux antérieurs autorise déjà certaines remarques :

— l'addition 1-4 peut avoir lieu sur des systèmes très divers, *s-cis* et *s-trans*. Les critères *s-cis* ou *s-trans* ne constituent pas des paramètres impératifs d'orientation spécifique;

— la géométrie du système conjugué au niveau du carbone 4 (*s-cis-trans*, *s-cis-cis* ou *s-trans-cis*, *s-trans-trans*) peut avoir une influence très grande sur les proportions des additions compétitives 1-4 et 1-2.

Selon nous l'ensemble des résultats connus ne permet pas encore une comparaison rigoureuse d'hypothèses mécanistiques appuyées par trop peu de cas : le problème des mécanismes réactionnels de l'addition 1-4 et de leur sensibilité aux effets de structure des réactifs reste ouvert.

(\*) Séance du 20 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) M. S. KHARASCH, *Grignard reactions of non metallic substances*, New York, Prentice-Hall, Inc., 1954.

(<sup>2</sup>) E. R. ALEXANDER et G. CORAOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2721.

(<sup>3</sup>) R. E. LUTZ et W. G. REVELEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3184.

(<sup>4</sup>) H. O. HOUSE et H. W. THOMPSON, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 360.

(<sup>5</sup>) J. E. DUBOIS et M. DUBOIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 715.

(<sup>6</sup>) R. FILLER, K. B. RAO et Y. S. RAO, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1110.

(<sup>7</sup>) J. M. CONIA et J. SALAUN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 2747.

(Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences,  
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ozonisation de la cholesténone : formation d'un acétoxy-peroxyde.* Note (\*) de MM. GÉRARD LEFEBVRE, HENRI PETITDEMANGE et ROBERT GAY, transmise par M. Léon Velluz.

L'ozonisation de la  $\Delta_4$ -cholestène-3-one, en présence d'acide acétique, conduit à un acétoxy-peroxyde qui a été isolé et auquel les auteurs attribuent la structure (VI). Son hydrolyse fournit le séco-nor-céto-acide II. Des résultats identiques ont été obtenus avec d'autres  $\Delta_4$ -3-céto-stéroïdes.

Il est connu que l'ozonisation de la cholesténone I ( $\Delta_4$ -cholestène-3-one) permet d'obtenir, après décomposition oxydante de l'« ozonide », le séco-nor-céto-acide II (5-céto-3-oïque 3.5-séco 4-nor cholestane) [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)].

Nous avons ozonisé la cholesténone dans les conditions décrites par Turner (<sup>2</sup>) et, à sa suite, par de nombreux auteurs (<sup>3</sup>). Nous avons constaté une variation importante des rendements en céto-acide II d'une expérience à l'autre. Ce fait nous a incités à isoler l'« ozonide » et à étudier sa structure.

Les ozonides de stéroïdes  $\Delta_4$ -3-one ont été très peu étudiés. Dauben, en 1958 (<sup>4</sup>), après ozonisation de la cholesténone en présence d'acide acétique et d'eau, isola, avec 55 % de rendement, un « ozonide » hydraté auquel il ne donna pas de structure définitive.

Par ozonisation de la cholesténone, à — 15° dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'acide acétique, nous avons isolé un composé blanc, parfaitement cristallisé, ayant un point de fusion net (F 128-130° déc.), avec un rendement de 70 %. Sa pureté a été vérifiée par chromatographie sur couches minces de gel de silice G.

Ce composé n'est pas un ozonide et nous avons montré qu'il s'agit d'un acétoxy-peroxyde.

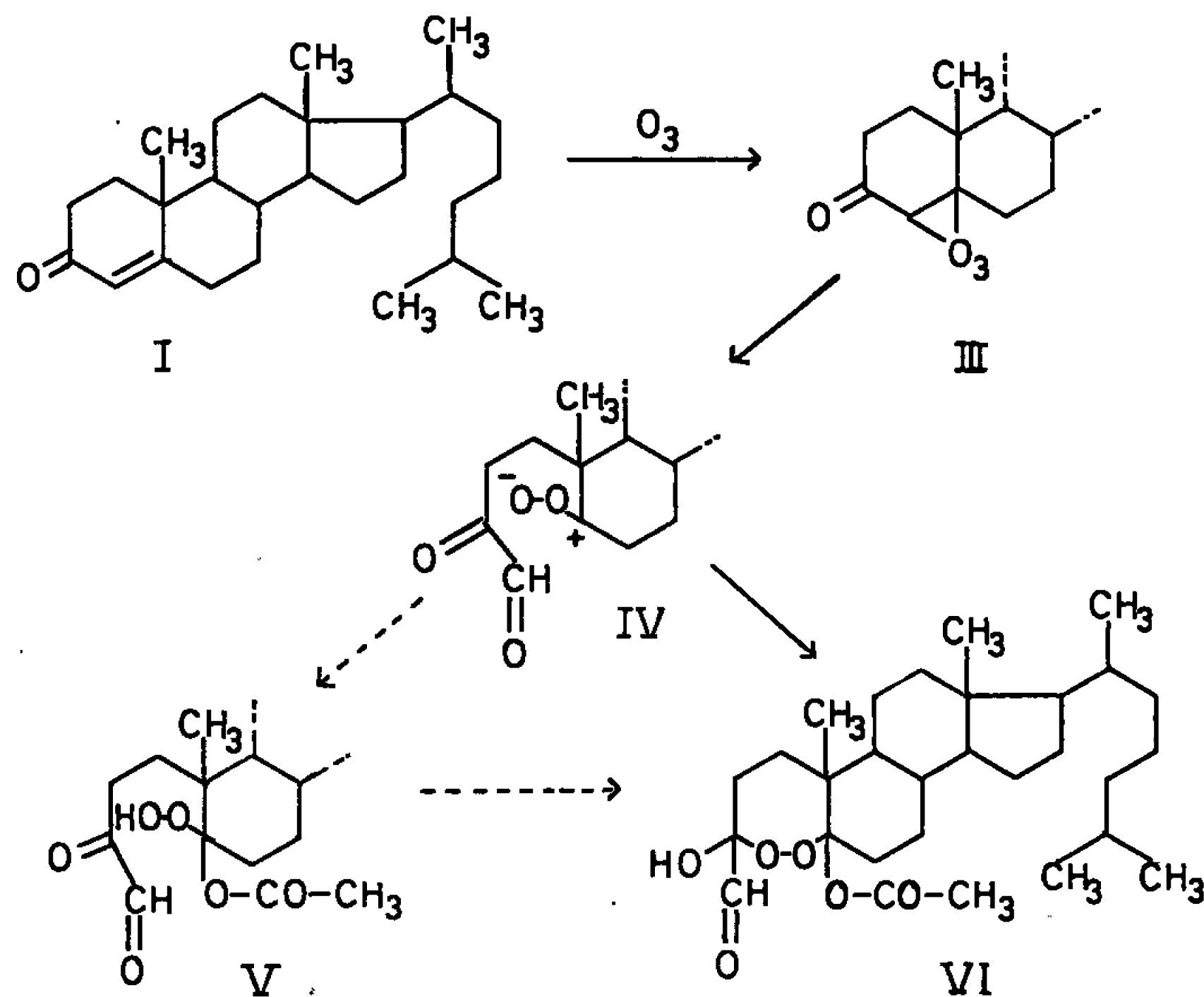
L'analyse élémentaire montre qu'il correspond à une mole de cholesténone ayant fixé une mole d'ozone et une mole d'acide acétique ( $C_{29}H_{48}O_6$  : calculé %, C 70,69; H 9,82; O 19,49; trouvé %, C 70,48; H 10,09; O 19,43). La masse moléculaire indique un « ozonide » monomère (M calculé, 492; trouvé, 500-535). Il présente une forte activité peroxydique; il oxyde l'iodure en milieu acide, les sels de vanadium et de titane. On trouve un atome d'oxygène actif par mole lors de l'oxydation de l'iodure de potassium en milieu acétique (calculé, 3,25 %; trouvé, 3,10 %).

Cette activité est due à un peroxyde disubstitué et non à un hydroperoxyde libre; le test au tétraacétate de plomb est en effet négatif (<sup>5</sup>), ainsi que la réaction de Durrant (<sup>6</sup>); d'autre part, la substance oxyde très peu l'iodure en milieu neutre. La décomposition par l'eau à 70° libère de l'acide acétique (0,95 méquiv/mM), ce qui indique la présence d'un radical acétoxyle par mole.



Le spectre infrarouge laisse apparaître des bandes correspondant à un alcool ( $\text{O—H}$  :  $3\,450\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C—O}$  :  $1\,025\text{ cm}^{-1}$ ), un aldéhyde ( $\text{C—H}$  :  $2\,720\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C=O}$  :  $1\,735\text{ cm}^{-1}$ ); un acétate ( $\text{C=O}$  :  $1\,750\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C—O}$  :  $1\,240\text{ cm}^{-1}$ ), et des bandes certainement liées à la présence d'un groupe peroxydique (forte absorption dans la région  $1\,060\text{--}1\,040\text{ cm}^{-1}$  et bandes à  $870$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ ).

La R. M. N. montre très nettement la présence d'un méthyle d'acétate ( $2,15 \cdot 10^{-6}$ ), et d'un proton aldéhydique ( $9,40 \cdot 10^{-6}$ ).



La présence du groupe aldéhyde est confirmée par les réactions de Tollens et Schiff fortement positives.

Le peroxyde ici décrit offre une certaine stabilité dans l'eau à température ordinaire. Par contre, il est décomposé par l'eau bouillante en céto-acide II, acide acétique et acide formique; les acides volatils ont été identifiés par chromatographie sur couches minces de gel de silice G de leurs esters *p*-bromophénacyle, séparation de ces esters sur colonne d'acide silicique, puis identification par leur point de fusion et spectre infrarouge. Ils ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de carbowax 20 M-acide téréphtalique.

Les faits précédents nous ont amenés à penser que le produit d'ozonisation obtenu n'est pas un ozonide, mais un acétoxy-peroxyde dont la structure la plus probable doit être VI.

La formation d'un tel peroxyde est en accord avec la théorie du zwitterion de Criegee (\*). L'attaque initiale électrophile de l'ozone conduit, après réarrangement de l'ozonide primaire instable III, au zwitterion le



plus probable IV. L'acide acétique, en excès dans le milieu, se fixe sur ce zwitterion et le stabilise pour donner l'acétoperoxyde V.

En fait, le peroxyde obtenu n'existe pas sous la forme V puisque les données de l'analyse ne correspondent ni à un  $\alpha$ -céto-aldéhyde normal ou énolisé, ni à un hydroperoxyde.

On aurait pu envisager une cyclisation par héli-acétalisation puisque Criegee <sup>(1)</sup> a montré que les aldéhydes et les hydroperoxydes peuvent conduire à des héli-acétals. Ceci n'intervient pas ici puisque l'aldéhyde reste libre; cette possibilité était d'ailleurs peu probable, car elle conduisait à un cycle à huit éléments, peu stable <sup>(\*)</sup>.

Par contre, la cyclisation peut se produire sur le carbone-3, le groupe carbonyle étant activé par la présence de l'aldéhyde en  $\alpha$ . On aboutirait alors à l'acétoxy-peroxyde VI; les données de l'analyse sont en accord avec cette structure.

Nous étudions actuellement le mécanisme de formation de cet acétoperoxyde, soit à partir de l'hydroxyperoxyde V, soit plus probablement directement après réarrangement du zwitterion IV.

Nous avons obtenu des résultats semblables avec d'autres  $\Delta_4$ -3-céto-stéroïdes tels que le testostérone et la progestérone.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) C. C. BOLT, *Rec. Trav. Chim.*, 57, 1938, p. 905.

(2) R. B. TURNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 579.

(3) C. DJERASSI, *Steroids Reactions*, Holden-Day, 1963, p. 502-527.

(4) W. G. DAUBEN, H. G. WIGHT et G. A. BOSWELL, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1787.

(5) R. CRIEGEE, *For. Chem. Forsch.*, 1, 1950, p. 508.

(6) R. LOMBART et J. BLUM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1310.

(7) R. CRIEGEE, *Methoden der organischen chemie* (Houben-Weyl), 4<sup>e</sup> édition, 8, 1952, p. 1; Verlag, 1952.

(8) P. S. BAILEY, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 925.

(Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté des Sciences,  
1, rue Granville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



---

*ERRATUMS.*

---

(*Comptes rendus* du 8 décembre 1965.)

Note présentée le 8 novembre 1965, de M. *Christian Decker*, M<sup>lle</sup> *Monique Vacherot* et M. *Jean Marchal*, Étude par chromatographie en phase gazeuse des produits légers de la radiolyse du polyoxyéthylène glycol en solution aqueuse :

Pages 5105 et 5106, il y a lieu d'intervertir les légendes des figures 2 et 3.

Figure 2, *au lieu de* Variation du rendement radiochimique  $G_{\text{glycol}}$  avec la concentration en polymère, *lire* Variation de  $G_{\text{glycol}}$  avec le pH;

Figure 3, *au lieu de* Variation de  $G_{\text{glycol}}$  avec le pH, *lire* Variation de  $G_{\text{glycol}}$  avec la concentration en polymère.

---



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS  
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la substitution isotopique hydrogène-deutérium sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge.* Note (\*) de M. PIERRE JOUVE, présentée par M. Jean Lecomte.

La substitution isotopique entraîne des variations de fréquences et d'intensité des bandes d'absorption infrarouge. B. Crawford et A. D. Buckingham ont montré théoriquement que le paramètre  $\sum A/\nu^2$  pour le fondamental et  $A_n/n\nu^{(n+1)}$  pour l'harmonique  $n\nu$  était un invariant lors de cette substitution. Nous avons vérifié expérimentalement ces résultats théoriques pour  $\text{HCl}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  et  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Le paramètre  $A/\nu^2$  représente l'environnement électronique autour du proton, c'est pourquoi nous avons pu le relier aux données de la résonance magnétique nucléaire (1).

Lors de la substitution isotopique hydrogène-deutérium, on observe, d'une part un abaissement de fréquence; d'autre part, une forte diminution de l'intensité des bandes d'absorption infrarouge. Teller et Redlich (1) ont montré que l'abaissement de fréquence est lié uniquement à la différence de masse entre H et D. La variation d'intensité observée est plus difficile à expliquer car on peut admettre que, lors de la substitution isotopique, le moment dipolaire de la liaison n'est pas modifié. B. Crawford, d'une part (2), A. D. Buckingham (3) d'autre part, ont établi théoriquement que la somme  $\sum A/\nu^2$ , sur toutes les vibrations fondamentales de même symétrie de la molécule, était un invariant lors de l'échange isotopique ( $A$ , intensité;  $\nu$ , fréquence). A. D. Buckingham (3) a étendu ce résultat aux fréquences harmoniques pour les molécules diatomiques, il a montré que, pour l'harmonique  $n\nu$  d'intensité  $A_n$  lors de l'échange isotopique, l'invariant est  $A_n/n\nu^{(n+1)}$ .

Ces conclusions théoriques n'avaient été vérifiées que pour les fréquences fondamentales de valence  $\text{HC}\equiv\text{N}$  et  $\text{DC}\equiv\text{N}$  (2).

Nous avons étendu cette vérification expérimentale aux fréquences harmoniques et aux fréquences de déformation, dans le cas d'un vibreur diatomique  $\text{HCl}$  et  $\text{DCl}$  et d'un vibreur polyatomique  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{DC}\equiv\text{CD}$  et  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CD}$ . Toutes les mesures étant faites à l'état gazeux, les intensités ont été mesurées par la méthode de Wilson et Wells (4). L'unité d'intensité utilisée est le dark (cm/mole).



1. *Cas de HCl, DCl :*

TABLEAU I.

		HCl.	$\left(\frac{A}{v^2}\right)_H$ (dark.cm <sup>2</sup> ).	DCl.	$\left(\frac{A}{v^2}\right)_D$ (dark.cm <sup>2</sup> ).
$\nu$	{	Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) . . . .	2 887	{	2 091
		Intensité (darks) . . . . .	3 200		1 640
			$0,384 \cdot 10^{-3}$		$0,375 \cdot 10^{-3}$
			$\left(\frac{A_{2\nu}}{(2\nu)^3}\right)_H$ (dark.cm <sup>3</sup> ).		$\left(\frac{A_{2\nu}}{(2\nu)^3}\right)_D$ (dark.cm <sup>3</sup> ).
$2\nu$	{	Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) . . . .	5 668	{	4 129
		Intensité (darks) . . . . .	70		26
			$0,379 \cdot 10^{-9}$		$0,371 \cdot 10^{-9}$

Nos mesures d'intensité sont en accord à 3 % près, avec celles de Benedict, Herman, Moore, Silverman (<sup>3</sup>) et de Penner, Weber (<sup>6</sup>).

2. *Cas de HC≡CH, DC≡CD et CH<sub>3</sub>C≡CH, CH<sub>3</sub>C≡CD.* — Dans le cas des molécules polyatomiques, il conviendrait théoriquement d'étendre  $\sum A/\nu^2$  à toutes les vibrations de même symétrie; mais, pratiquement, les seules vibrations affectées par cette substitution sont les deux vibrations couplées C≡C et ≡CH.

Nous avons obtenu les résultats que nous présentons dans les tableaux II et III.

TABLEAU II.

		Acétylène.		Méthylacétylène.	
		HC≡CH.	DC≡CD.	CH <sub>3</sub> C≡CH.	CH <sub>3</sub> C≡CD.
$\delta \equiv CH$	{	Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) . . . . .	729,5	633,3	498
$\delta \equiv CD$		Intensité (darks) . . . . .	16 200	6 200	3 600
$2\delta \equiv CH$	{	Fréquence . . . . .	Inactive en infrarouge		
$2\delta \equiv CD$		Intensité . . . . .			
$\nu C \equiv C$	{	Fréquence . . . . .	Inactive en infrarouge		
		Intensité . . . . .			
$\nu \equiv CH$	{	Fréquence . . . . .	3 286	3 334	2 617,5
$\nu \equiv CD$		Intensité . . . . .	6 800	4 100	3 000
$2\nu \equiv CH$	{	Fréquence . . . . .	Inactive en infrarouge		
$2\nu \equiv CD$		Intensité . . . . .			

TABLEAU III.

		Acétylène.		Méthylacétylène.	
		HC≡CH.	DC≡CD.	CH <sub>3</sub> C≡CH.	CH <sub>3</sub> C≡CD.
<i>Fondamentaux de valence (dark.cm<sup>2</sup>) :</i>					
$\sum \left(\frac{A}{v^2}\right)_H = \frac{A \equiv CH}{v^2 \equiv CH} + \frac{A C \equiv C}{v^2 C \equiv C}$		$6,294 \cdot 10^{-4}$	—	$4,398 \cdot 10^{-4}$	—
$\sum \left(\frac{A}{v^2}\right)_D = \frac{A \equiv CD}{v^2 \equiv CD} + \frac{A C \equiv C}{v^2 C \equiv C}$		—	$6,146 \cdot 10^{-4}$	—	$4,447 \cdot 10^{-4}$
<i>Fondamentaux de déformation (dark.cm<sup>2</sup>) :</i>					
$\left(\frac{A}{\delta^2}\right)_H$		$296,2 \cdot 10^{-4}$	—	$154,5 \cdot 10^{-4}$	—
$\left(\frac{A}{\delta^2}\right)_D$		—	$286,0 \cdot 10^{-4}$	—	$145,2 \cdot 10^{-4}$



*Harmonique de valence* (dark.cm<sup>3</sup>) :

$$\left. \begin{array}{l} \left( \frac{A_{2\nu}}{(2\nu)^3} \right)_{\text{H}} \dots\dots\dots \\ \left( \frac{A_{2\nu}}{(2\nu)^3} \right)_{\text{D}} \dots\dots\dots \end{array} \right\} \text{Inactive en infrarouge} \left\{ \begin{array}{ll} 1,97 \cdot 10^{-10} & - \\ - & 1,64 \cdot 10^{-10} \end{array} \right.$$

*Harmonique de déformation* (dark.cm<sup>3</sup>) :

$$\left. \begin{array}{l} \left( \frac{A_{2\delta}}{(2\delta)^3} \right)_{\text{H}} \dots\dots\dots \\ \left( \frac{A_{2\delta}}{(2\delta)^3} \right)_{\text{D}} \dots\dots\dots \end{array} \right\} \text{Inactive en infrarouge} \left\{ \begin{array}{ll} 0,577 \cdot 10^{-6} & - \\ - & 0,608 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.$$

Certaines mesures d'intensité ont été faites sur l'acétylène [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)], nos résultats sont en excellent accord avec ces mesures.

Ces résultats montrent que la règle de Crawford et Buckingham se vérifie expérimentalement, non seulement pour les fondamentaux de valence, mais aussi pour les fondamentaux de déformation et pour les fréquences harmoniques de valence et de déformation.

Le paramètre infrarouge  $A/\nu^2$  étant indépendant de la masse des atomes est uniquement *lié à l'atmosphère électronique* de la liaison. Ce résultat important est à rapprocher de deux faits :

1° que  $A/\nu^2$  peut être lié aux valeurs du déplacement chimique  $\delta$  en résonance magnétique nucléaire (<sup>9</sup>);

2° que  $\sum A/\nu^2$  étendue à toutes les vibrations de la molécule est proportionnelle à la polarisation atomique de la molécule (<sup>10</sup>).

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) O. REDLICH, *Z. Physik. chem*, B, 28, 1935, p. 371.

(<sup>2</sup>) B. L. CRAWFORD, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 977.

(<sup>3</sup>) A. D. BUCKINGHAM, *Proc. Roy. Soc.*, A, 248, 1958, p. 169.

(<sup>4</sup>) E. B. WILSON et A. J. WELLS, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 578.

(<sup>5</sup>) W. S. BENEDICT, R. HERMAN, G. E. MOORE et S. SILVERMAN, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1671.

(<sup>6</sup>) S. S. PENNER et D. WEBER, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 807.

(<sup>7</sup>) H. J. CALLOMON, D. C. MAC KEAN et H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 208, 1951, p. 341.

(<sup>8</sup>) D. F. EGGERS, I. C. HISATSUNE et VAN ALTEN, *J. Phys. Chem.*, 59, 1951, p. 1554.

(<sup>9</sup>) P. JOUVE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3371.

(<sup>10</sup>) J. W. SMITH, *Electric dipole moments*, Butterworths, Londres, 1955.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'effet d'un recuit dans l'oxygène pendant un an à 500°C, sur les propriétés de résistance à la traction de l'alliage Zr-0,5 % Cu-0,5 % W.* Note (\*) de MM. GUSTAF ÖSTBERG et ROBBY ATTERMO, présentée par M. Georges Chaudron.

On a comparé l'effet de traitements thermiques prolongés à 500°C en atmosphère oxydante et neutre sur l'évolution de la plasticité à l'ambiante d'un alliage de zirconium (0,5 % Cu, 0,5 % W). La fragilisation est importante et croît de façon continue avec la durée (aucun effet de saturation après un an d'exposition dans l'oxygène). Les effets de crochets de limite élastique des courbes de traction des échantillons oxydés sont attribués à la rupture de la couche d'oxyde.

Cette étude avait principalement pour but de déterminer dans quelle mesure la pénétration de l'oxygène dans le zirconium chauffé dans la vapeur d'eau à haute température diminuait la ductilité du métal. Ce problème est lié au comportement du zirconium comme matériau de

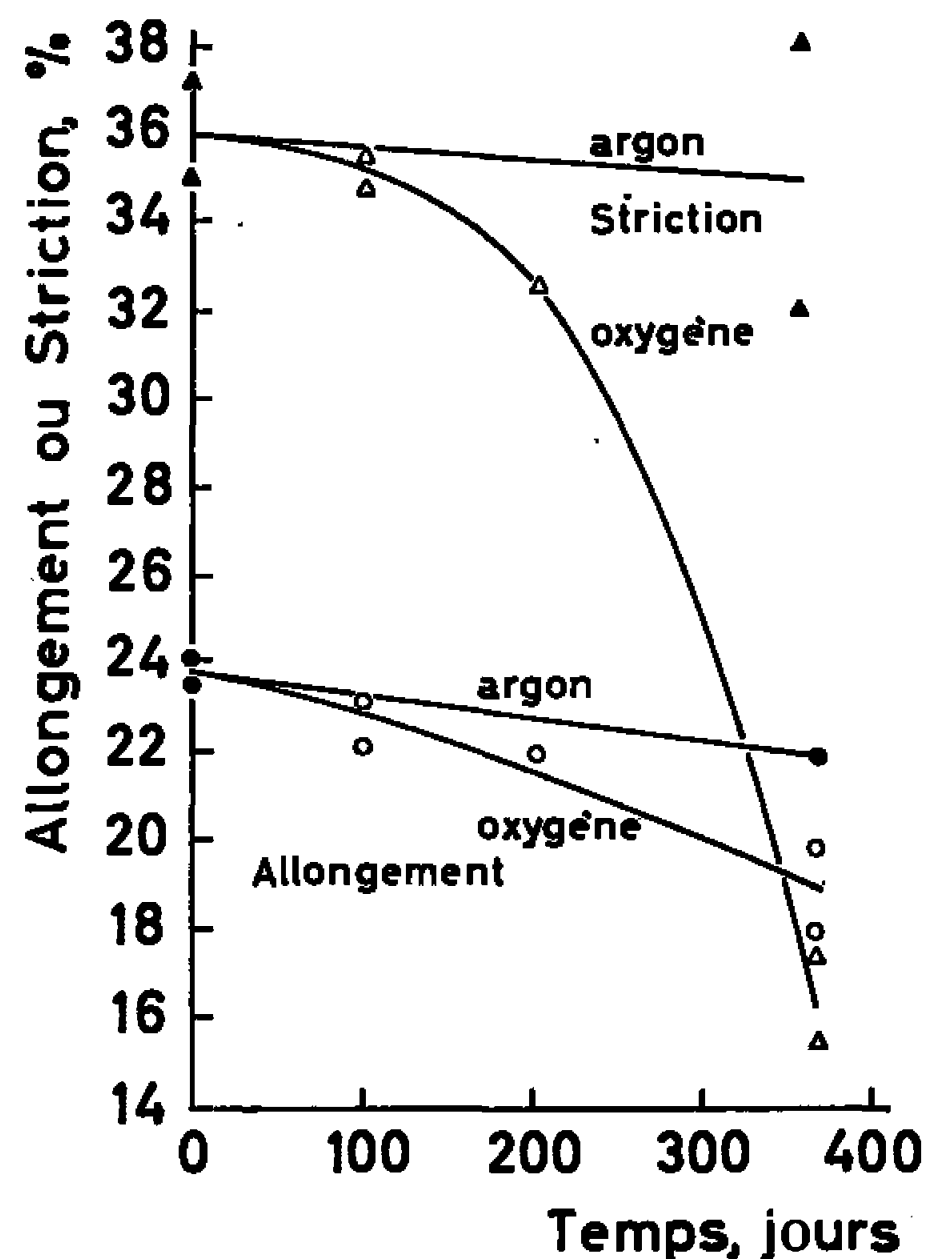


Fig. 1. — Effet de recuit sous oxygène et sous argon respectivement à 500°C, sur la ductilité de Zr-0,5 % Cu-0,5 % W.

gainage pour éléments combustibles, dans des réacteurs nucléaires produisant de la vapeur surchauffée.

Des éprouvettes de traction, en alliage Zr-0,5 % Cu-0,5 % W subissaient un recuit sous flux d'oxygène ou d'argon à 500°C pendant 100, 200 (sous oxygène seulement) et 365 jours. Les éprouvettes ayant 5 mm de largeur sur 50 mm de longueur avaient été découpées dans une tôle de 1,5 mm d'épaisseur selon la direction de laminage; quelques éprouvettes découpées transversalement étaient utilisées pour comparaison.



Les essais de traction avaient lieu à température ambiante, dans une machine Instron, à raison d'un taux d'allongement de 40 %/mn. A l'exception d'un seul cas, la calamine n'avait pas été enlevée des échantillons avant l'essai. On examinait la cassure par microfractographie électronique et l'on observait la microstructure au microscope optique. On mesurait la variation de la dureté du métal en fonction de la profondeur, en dessous de la surface, à l'aide d'un microduromètre de 50 ou de 100 g. Les profondeurs étudiées allaient de 12 à 500  $\mu$ .

La courbe de variation de la ductilité à l'ambiante au cours du recuit sous oxygène, comparée à celle du recuit sous argon est représentée sur la figure 1. L'allongement aussi bien que la striction diminuent dans des

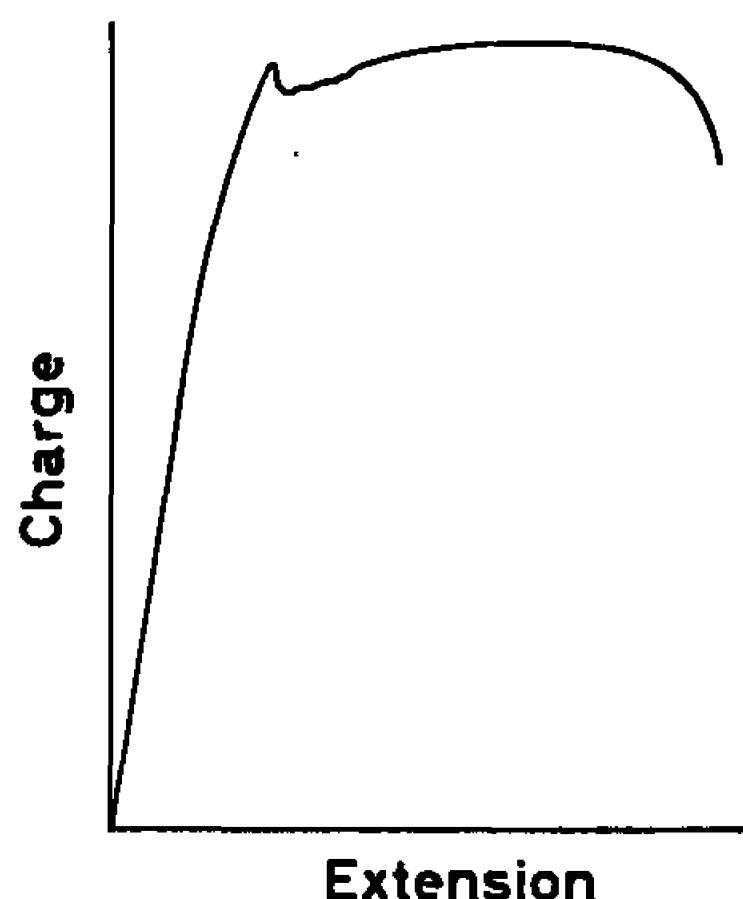


Fig. 2. — Diagramme de déformation en fonction de l'effort, d'une éprouvette de Zr-0,5 % Cu-0,5 % W ayant subi un recuit sous oxygène, à 500°C, pendant 200 jours.

proportions telles, qu'on peut leur accorder une importance dans la pratique. La cassure ne marquait aucune différence d'aspect entre la partie interne des échantillons et les parties proches de la surface, les deux zones montrant en effet des propriétés de ductilité et de fragilité à la fois avec rides et ondulations. On n'a pu déceler aucune augmentation de dureté près de la surface.

Sur les courbes de résistance à la traction des éprouvettes ayant subi un recuit sous oxygène, mais non pas sur les courbes valables pour des éprouvettes dont l'oxyde avait été enlevé par grenaillage de précontrainte, ni sur les courbes des échantillons ayant subi le recuit sous argon, on observe un phénomène qui fait songer au crochet de limite élastique de l'acier doux (fig. 2). Au taux d'allongement de 1-1,5 %, la courbe était plus ou moins horizontale, à crochets très rapprochés, le premier pic étant d'habitude, mais pas forcément, le plus marqué. L'allongement par déformation plastique, qui précède le crochet dans les éprouvettes oxydées, était de



l'ordre de 0,3-0,35 %. On n'a pas observé de lignes de Lüders au crochet. Les échantillons découpés perpendiculairement à la direction de laminage présentaient une limite d'élasticité même à l'état de recuit, avec allongement plastique d'environ 0,1 %, avant rupture.

On pense que le décrochement de charge sur les échantillons oxydés, ne coïncide pas exactement avec un véritable effet de crochet de limite élastique. Ce raisonnement se base sur l'absence de cette limite dans les éprouvettes dont l'oxyde avait été enlevé, et sur le taux relativement important d'allongement par déformation plastique, avant rupture. Il apparaît, par contre, que le ou les crochets de la courbe d'allongement et de résistance à la traction pourraient s'expliquer par la grande rigidité de l'oxyde de surface. Le décrochement de la charge de rupture se produit quand l'oxyde se rompt.

(\*) Séance du 11 octobre 1965.

*(Section de Métallurgie Physique,  
Aktiebolaget Atomenergi, Stockholm, Suède.)*



ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la conductibilité électrique des nitrates d'argent et de thallium fondus.* Note (\*) de M. SERGE BRILLANT, présentée par M. Louis de Broglie.

La mise au point d'un appareillage de mesure de la conductibilité électrique de sels fondus nous a permis d'étudier les nitrates d'argent et de thallium, de confirmer l'existence de points de transition dans le nitrate d'argent à l'état liquide, et de déterminer les variations de l'énergie d'activation avec la température.

Dans le cadre de l'étude des propriétés de transport de sels fondus, nous avons mis au point un appareillage de mesure de la conductibilité électrique (*fig. 1*). La méthode est basée sur le même principe que celle utilisée par Bizouard (<sup>1</sup>). Elle permet, en éliminant les phénomènes de polarisation, d'effectuer les mesures à une seule fréquence. Nous avons toutefois introduit quelques variantes sur les points suivants :

Le millivoltmètre, de sensibilité et fidélité élevées, permet, par simple lecture, de comparer les résistances avec une excellente précision. Celle-ci est maximale (0,1 %) en faisant varier la résistance de comparaison RD 6 de telle façon que les différences de potentiel aux bornes de RD 6 et de la cellule soient égales. Le câblage d'un transformateur d'impédance élevée, placé devant le millivoltmètre, permet de rendre égales les intensités des courants traversant le sel fondu et la résistance de comparaison, sans augmenter notablement les intensités traversant les électrodes de mesure. Les rapports des résistances de comparaison et de la cellule, d'une part, et des différences de potentiel à leurs bornes d'autre part, sont donc égaux. Avec des fils de 15/10 ou des plaques comme électrodes d'entrée et de sortie du courant et des fils de 8/10 ou de 15/10 comme électrodes de mesure, les variations de la différence de potentiel aux bornes de la cellule, avec la fréquence, sont nulles au-dessus de 700 Hz.

L'alimentation assure, avec un blindage soigné de l'ensemble, une bonne stabilité. L'intensité des courants traversant le sel fondu est suffisamment faible pour éviter un échauffement de la masse du sel par effet Joule.

Les variations de la température, par l'emploi de thermocouples Thermocoax fer-constantan, sont déterminées à 0,2°C au moins, ce qui assure une précision supérieure à 0,3 % sur les variations de la conductibilité électrique avec la température. L'erreur commise lors de l'étalonnage des thermocouples entraîne une imprécision plus grande sur la valeur absolue de la conductibilité à une température donnée. Les résultats de mesures effectuées avec des thermocouples étalonnés à des époques différentes étant toutefois simplement décalés en abscisse les uns par rapport aux autres, les variations de la conductibilité électrique avec la température ne sont pas modifiées.



Le vase dans lequel plonge la cellule est placé dans un thermostat à bain fondu, fonctionnant dans un domaine 150-450°C. La régulation est assurée au 1/10 de degré centigrade au moins dans la cellule.

Les constantes de cellule sont déterminées à l'aide de solutions de chlorures de potassium et de sodium, de conductibilité connue, à 18, 20 et 25°C. La cellule plonge alors dans un vase contenant de l'eau agitée mécaniquement, lui-même placé dans un thermostat à eau.

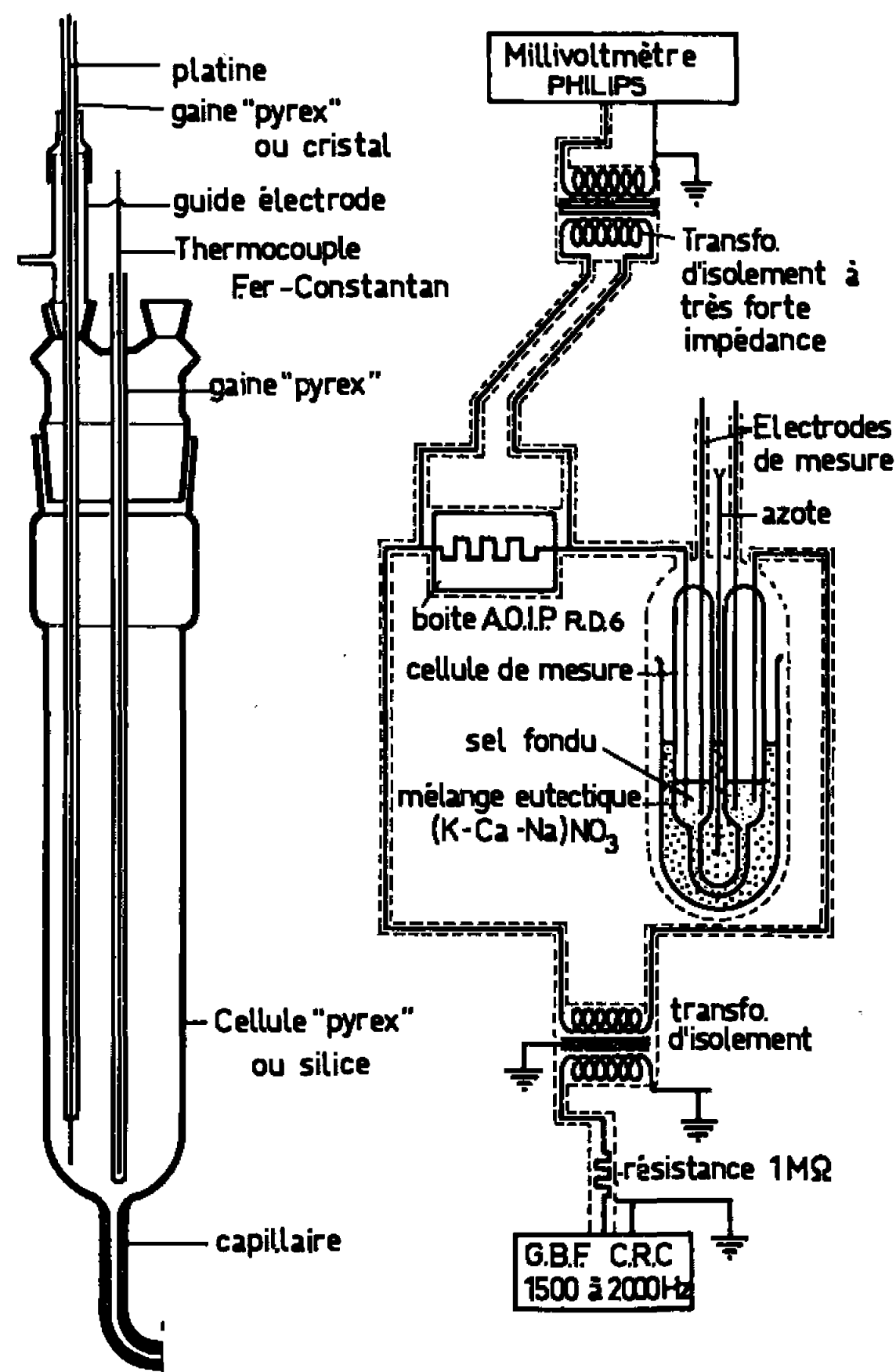


Fig. 1.

Les mesures effectuées avec des cellules en silice nous ont permis de constater que les constantes de cellules en pyrex augmentent légèrement, de 0,1 à 0,2 % entre 200 et 300°C. Ces variations nécessitent des corrections dont on a tenu compte.

Nous donnons (fig. 2) les résultats obtenus pour les nitrates d'argent et de thallium. Les sels ont été soigneusement recristallisés et séchés. L'accord avec les mesures récentes [(2) à (5)] est satisfaisant, les variations de la conductibilité électrique avec la température étant comparables.

Pour le nitrate d'argent, nous avons toutefois pu préciser ces variations. Nous observons trois portions de droite, avec changement de pente



vers 240 et 270°C. Au voisinage de ces températures, des anomalies ont déjà été signalées par des mesures de pouvoir thermoélectrique<sup>(6)</sup> et de forces électromotrices<sup>(7)</sup>.

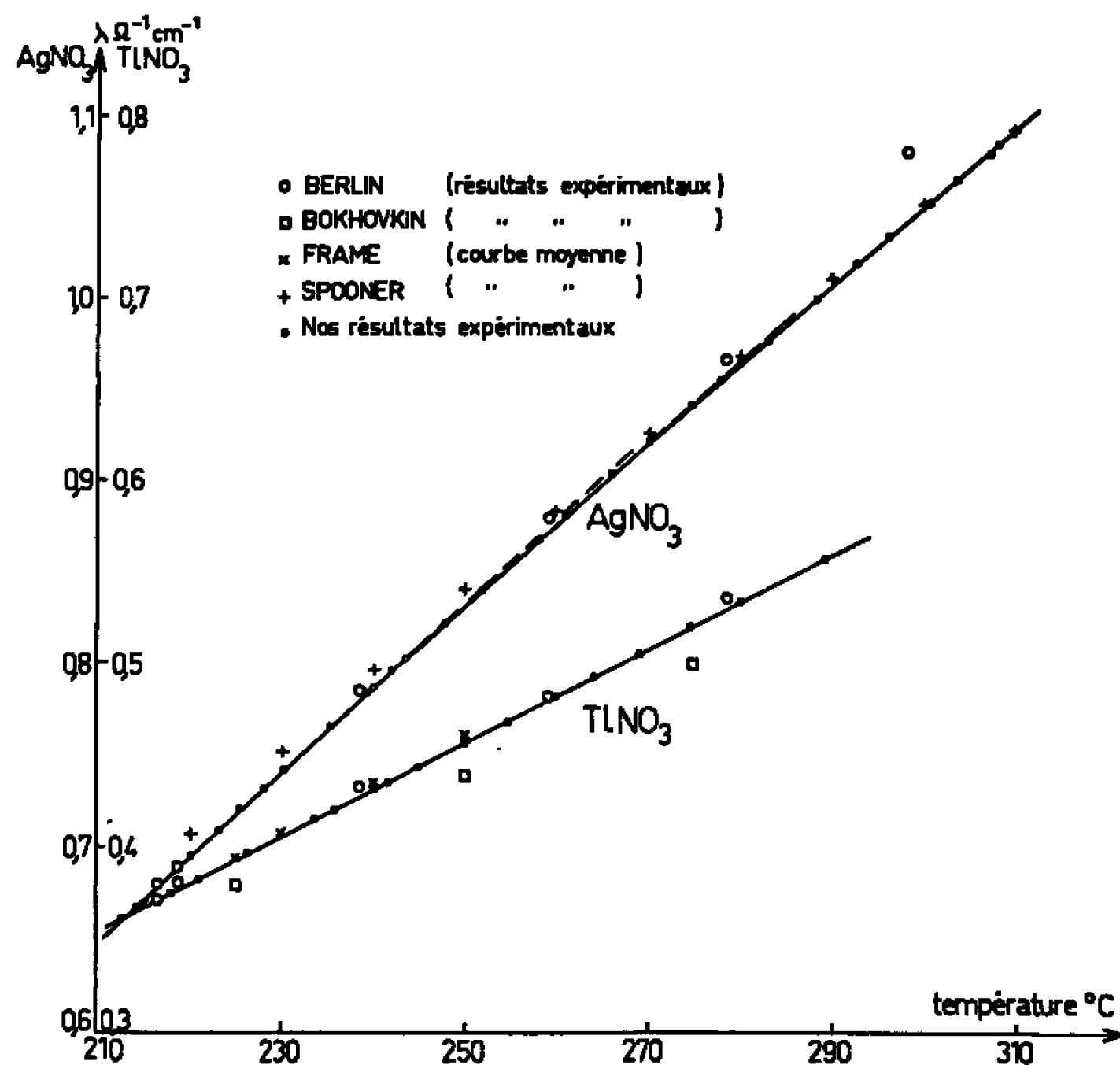


Fig. 2.

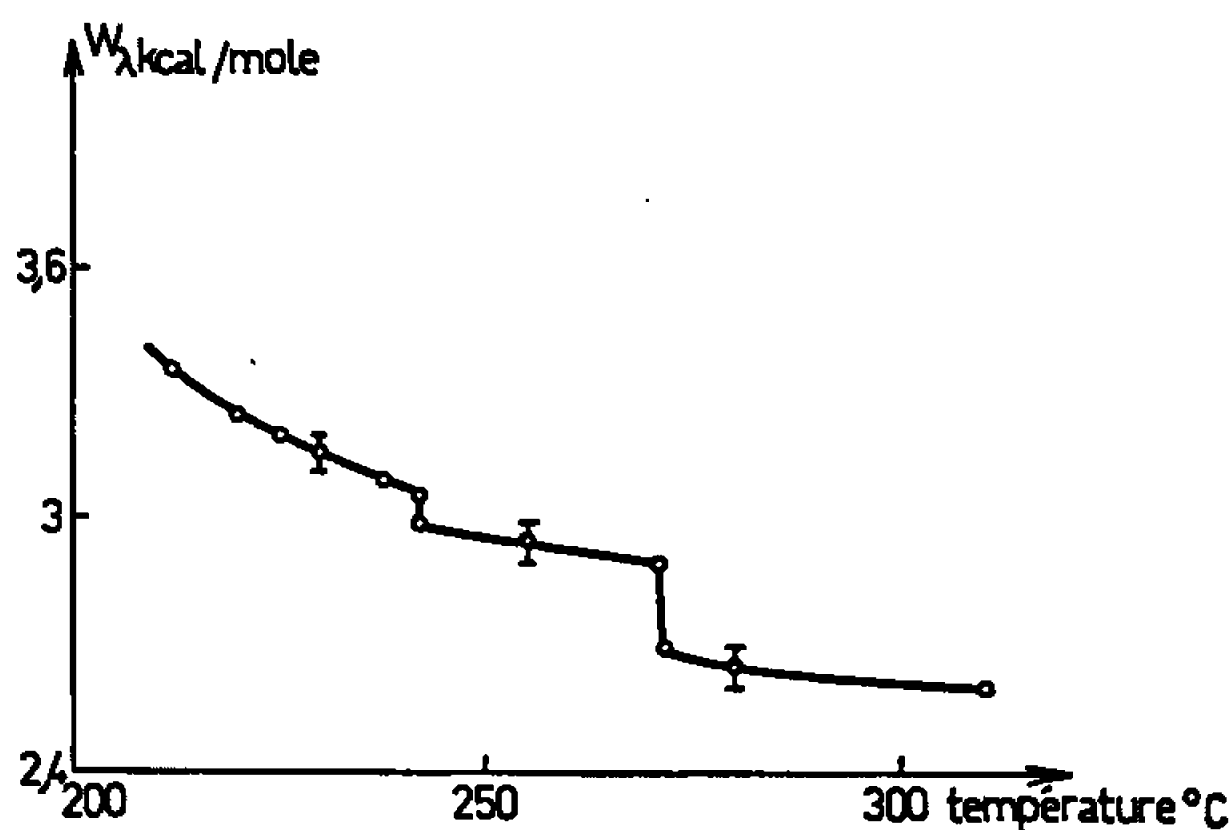


Fig. 3.

En considérant que la conductibilité spécifique obéit à la loi d'Arrhénius, nous définissons une énergie d'activation  $W_a$  dont les variations avec la température sont portées sur la figure 3.

Des transformations d'ordre structural pourraient expliquer les cassures observées. Des mesures précises de chaleur spécifique devraient permettre



de conclure sur la validité de cette hypothèse, et d'envisager une interprétation théorique de ces points de transition.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) M. BIZOUARD, *Thèse*, octobre 1960.

(<sup>2</sup>) B. R. SUNDHEIM et A. BERLIN, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1266.

(<sup>3</sup>) I. M. BOKHOVKIN, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 19, 1949, p. 789.

(<sup>4</sup>) J. P. FRAME, E. RHODES et A. R. UBBELOHDE, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 2039.

(<sup>5</sup>) R. C. SPOONER et F. E. W. WETMORE, *Can. J. Chem.*, 29, 1951, p. 777.

(<sup>6</sup>) J. DUPUY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 158.

(<sup>7</sup>) M. BAKES, J. DUPUY et J. GUION, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2376.

(Laboratoire d'électrochimie et de Chimie physique du corps solide,  
Faculté des Sciences,  
1, rue Blaise-Pascal, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'un recuit sur la nature de l'interface d'alliages fer-nickel sulfurés.* Note (\*) de M. FRANÇOIS JAMIN-CHANGEART et Mme SIMONE TALBOT-BESNARD, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous montrons qu'après sulfuration à 850°, d'un alliage fer-nickel à 0,6 % de nickel, un recuit prolongé conduit à la création d'une zone cristalline supplémentaire située entre la couche  $\gamma$  et la matrice  $\alpha$  de l'alliage. La micrographie et l'analyse à la microsonde électronique, permettent d'attribuer à cette zone une structure mixte correspondant à une coexistence du fer  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons montré qu'une couche de fer  $\gamma$  pouvait apparaître après sulfuration à 850°C d'alliage fer-nickel à 0,6 % de nickel. Reprenant le même alliage, nous le soumettons à une sulfuration plus rapide pendant 1 h, puis en atmosphère stable d'argon il est recuit pendant trois jours et demi et trempé sous argon.

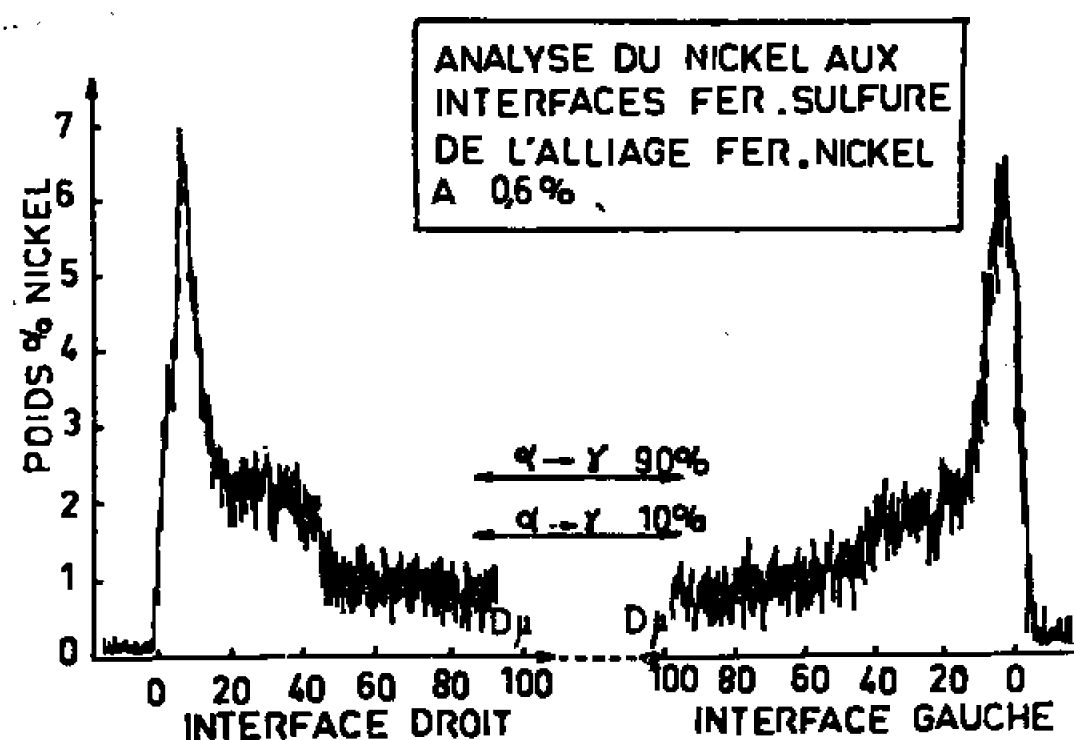


Fig. 1. — Répartition du nickel au voisinage des interfaces obtenue par analyse quantitative à la microsonde électronique d'un alliage fer-nickel à 0,6 % de nickel après sulfuration et recuit à 850°C. On observe l'existence d'un large palier correspondant à une zone mixte  $\alpha + \gamma$  située entre une bande de 10  $\mu$  de fer  $\gamma$  et la matrice  $\alpha$  de l'alliage.

L'enregistrement graphique des concentrations en nickel a été effectué à la microsonde électronique d'un bord à l'autre de l'alliage (fig. 1). La courbe obtenue est un peu différente de celles précédemment décrites (<sup>1</sup>). Nous retrouvons une certaine concentration de nickel dans le sulfure, un maximum à l'interface et la concentration initiale du nickel dans le cœur de l'alliage. Mais la sulfuration plus énergique et plus rapide conduit à un enrichissement nettement plus grand du nickel près de l'interface : on détermine ainsi 6 à 7 % de nickel; ces domaines de concentrations élevées, supérieures à 2 %, correspondent à une phase  $\gamma$  beaucoup plus large que précédemment. De plus, le recuit de diffusion apporte les modifications suivantes : d'une part, il repousse les valeurs maximales de concentrations (ceux-ci ne se situent plus juste au niveau des interfaces, mais à environ 5  $\mu$  en direction de la matrice) et d'autre part, il donne naissance



à un palier de concentrations comprises entre 1,5 et 2,0 % sur 20 à 30  $\mu$  de largeur. L'examen du diagramme d'équilibre fer-nickel <sup>(2)</sup> montre qu'à 850°C, 10 % de fer  $\alpha$  se transforme en fer  $\gamma$  pour une concentration de 1,6 % en nickel et la transformation atteint 90 % pour une concentration de 2,1 %. Les concentrations moyennes pour les deux paliers, se situent entre ces deux valeurs; dans ces domaines il doit donc exister la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$ . Nous mettons en évidence la cristallisation de ces deux couches interfaciales : couche  $\gamma$  et couche  $\alpha + \gamma$ , par un examen micrographique sur des coupes effectuées parallèlement ou perpendiculairement à l'interface. Le retour à la température ordinaire, ne permet pas

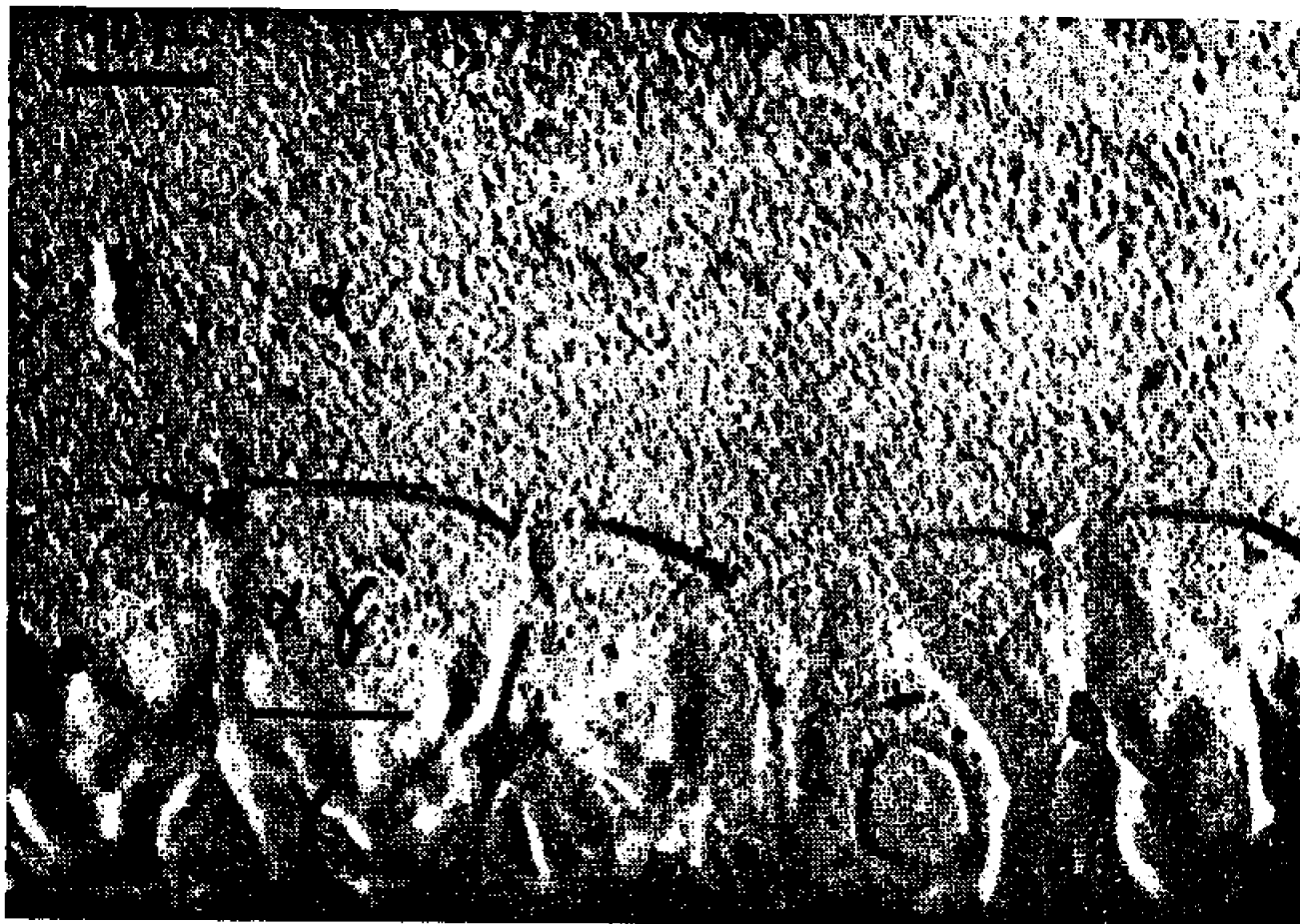


Fig. 2 ( $G \times 1300$ ). — Micrographie observée à l'interface métal-sulfure de l'alliage à 0,6 %. On note l'existence de trois zones dans l'alliage : zone  $\gamma$ , zone mixte  $\alpha + \gamma$  et matrice  $\alpha$ .

de conserver la structure  $\gamma$  cubique face centrée, car la transformation inverse  $\gamma - \alpha$  se produit. Cependant, les anciens joints, vestige du fer  $\gamma$ , sont assez bien révélés par une attaque au nital 3 %. L'aspect de l'interface à fort grossissement est montré par la figure 2. Nous observons trois zones situées dans le métal : la première commence à l'interface et s'étend sur une dizaine de microns. Elle correspond à l'ancienne phase  $\gamma$  avec prédominance de joints perpendiculaires à l'interface. La deuxième correspond au palier de concentration, donc au domaine mixte  $\alpha + \gamma$  dont les limites supérieures sont curvilignes et marquent la fin du front de diffusion du nickel. La troisième enfin, représente l'alliage à 0,6 % en nickel, de structure  $\alpha$ .

Au cours du recuit en effet, le nickel diffuse à partir des cristaux  $\gamma$  vers la matrice  $\alpha$  de l'alliage. On assiste alors, par un mécanisme de diffusion en volume et intergranulaire, à la constitution du domaine mixte  $\alpha + \gamma$  et à un élargissement de la zone  $\gamma$  à l'aplomb de ses joints, car la diffusion du nickel dans le fer  $\gamma$  est préférentiellement intergranulaire <sup>[(2), (3), (4)]</sup>. Cet élargissement conduit par la suite à un ralentissement de la diffusion du nickel et donne naissance à des points de rebroussements à la limite



de la zone intermédiaire  $\alpha + \gamma$ . En effet, le parcours du nickel en phase  $\gamma$  est accru et le coefficient de diffusion du nickel dans le fer  $\gamma$  est moins élevé que celui qui correspond à la diffusion du nickel dans le fer  $\alpha$  [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)].

La présence des petits précipités de sulfure aux joints de certains grains situés dans la zone  $\gamma$  et  $\alpha + \gamma$ , est une conséquence du changement de



Fig. 3 ( $G \times 670$ ). — Aspect des petits cristaux du métal à l'interface de l'alliage examiné dans le plan de l'interface. On notera la présence des macles, vestige de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

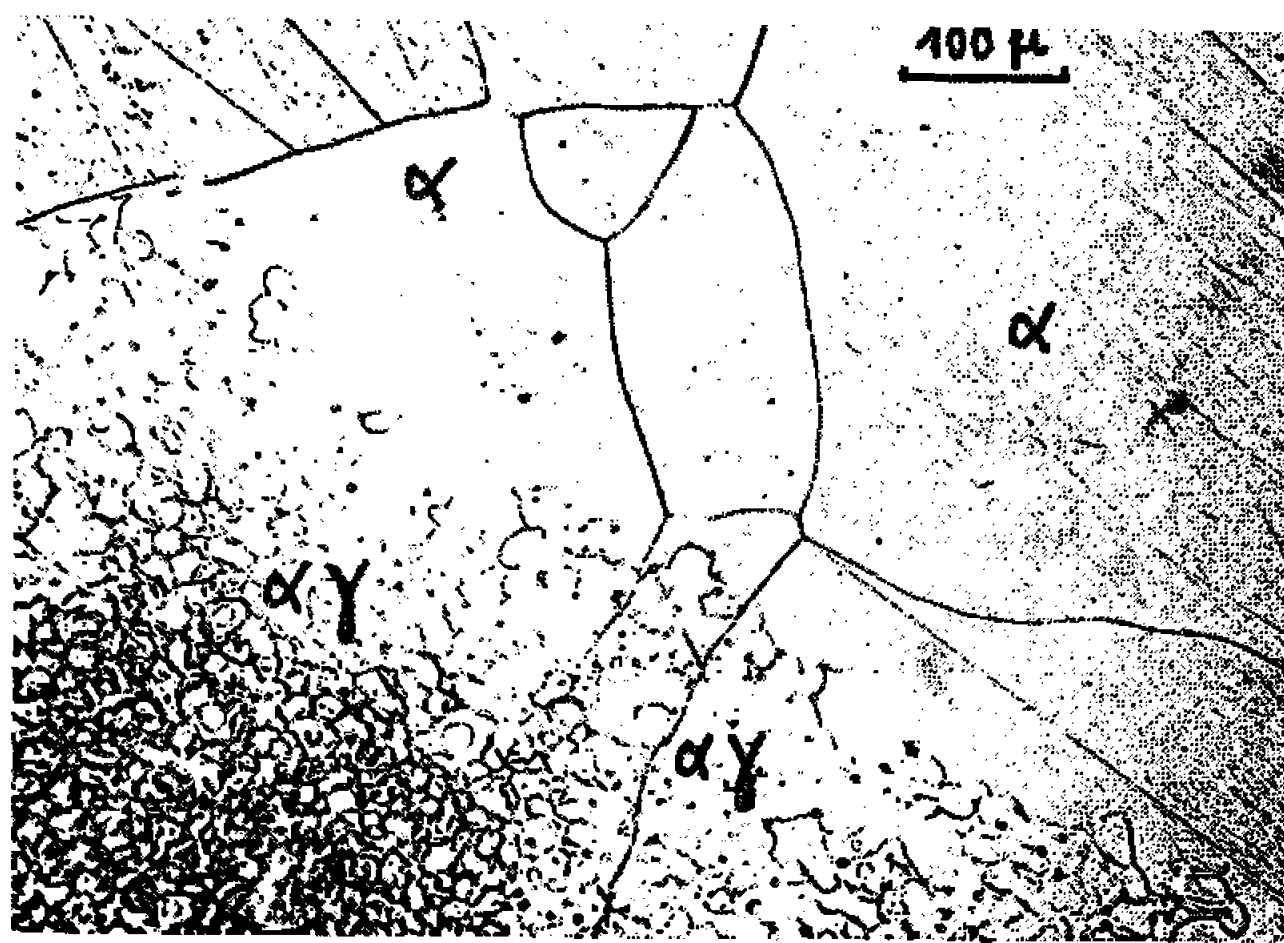


Fig. 4 ( $G \times 150$ ). — Aspect du domaine à cristallisation confuse  $\alpha + \gamma$  et du domaine  $\alpha$  de l'alliage examiné dans un plan parallèle à l'interface.

phase  $\alpha \rightarrow \gamma$  : en effet, la multiplicité des joints dans ce domaine, favorise la diffusion intergranulaire du soufre au cours du recuit; d'autre part, le nickel dissout en solution solide dans le fer augmente le coefficient d'activité du soufre (<sup>4</sup>) et enfin, la solubilité du soufre dans la phase  $\gamma$  est plus faible que dans la matrice  $\alpha$  [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)]. On atteint donc localement la limite de solubilité.

Les trois zones décrites sont également révélées par les examens en coupe sensiblement parallèle à l'interface. Sur la figure 3 coexistent le



sulfure de fer et la couche de fer  $\gamma$  à grains petits de dimension moyenne 20  $\mu$ . On peut penser que le système de macles est bien un vestige du changement de phase  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Enfin, sur la figure 4, on aperçoit une plage à cristallisation confuse correspondant à la zone mixte  $\alpha + \gamma$  : on observe peu de joints rectilignes mais des frontières curvilignes venant empiéter sur la matrice  $\alpha$  de l'alliage où les joints sont bien formés et où la taille de grains est de 20 à 100 fois supérieure.

Quelques essais de dureté au voisinage de l'interface ont permis d'établir une différence notable de dureté entre le domaine  $\gamma$  et  $\alpha + \gamma$  et le domaine  $\alpha$  correspondant au cœur du métal. L'apparition des deux zones intermédiaires permettait en effet, de prévoir un accroissement de la dureté par rapport au domaine  $\alpha$  à gros grains. Les essais sont réalisés à l'aide d'un microdurimètre Leitz, avec une charge de 25 g. Le diamètre des empreintes est supérieur à 15  $\mu$ ; il est donc impossible de mesurer la dureté soit dans la couche  $\gamma$  seule, soit dans la couche  $\alpha + \gamma$  seule, par suite de la proximité du bord de l'échantillon et de la largeur restreinte de ces deux zones intermédiaires. Les résultats conduisent aux valeurs suivantes :

130  $\pm$  2 kg/mm<sup>2</sup> dans la zone  $\alpha$  du métal;

172  $\pm$  2 kg/mm<sup>2</sup> dans la zone  $\gamma$  et  $\alpha + \gamma$ .

L'accroissement de dureté près de l'interface dénote bien qu'un changement de cristallisation s'est produit par rapport à celle du métal sous-jacent.

*En conclusion*, la poursuite de notre étude sur la ségrégation importante du nickel au cours de la sulfuration d'alliage fer-nickel à 0,6 %, nous a permis d'une part, de mieux mettre en évidence par micrographie et essais de dureté le changement de phase  $\alpha \rightarrow \gamma$  qui apparaît à l'interface et d'autre part, de montrer l'influence d'un recuit à haute température sur l'évolution du domaine interfacial. L'apparition en effet, d'une deuxième zone intermédiaire où coexistent la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$  est ainsi révélée par micrographie et par analyse à la microsonde électronique et permet de mieux se rendre compte de la diffusion importante du nickel au voisinage de l'interface fer-sulfure, diffusion qui doit se produire également dans le fer de haute pureté mais qu'il aurait été extrêmement difficile de mettre en évidence.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) F. JAMIN-CHANGEART et S. TALBOT-BESNARD, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 323.

(<sup>2</sup>) P. GUIRALDENQ et P. LACOMBE, 4<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, Saclay, juin 1960.

(<sup>3</sup>) K. HIRANO et M. COHEN, *Acta. Met.*, 9, 1961, p. 440.

(<sup>4</sup>) R. J. BORG et D. Y. F. LAI, *Act. Met.*, 11, 1963, p. 861.

(<sup>5</sup>) T. ROSENQUIST et L. DUNICZ, *J. Met.*, 1952, p. 604.

(<sup>6</sup>) N. G. AINSLIE et A. U. SEYBOLT, *J. Iron Steel Inst.*, 194, 1960, p. 341.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,  
15, rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les processus de recristallisation du béryllium comprimé parallèlement à l'axe de filage.* Note (\*) de MM. CLAUDE GASC, JACQUES CHARRIER, SERGE SARRAZIN et JACQUES DE FOUQUET, présentée par M. Georges Chaudron.

La recristallisation du béryllium coulé filé écroui à chaud a été étudiée par mesure de la dureté et micrographie, en fonction des conditions de déformation initiale. Les différents domaines de restauration, recristallisation et grossissement du grain ont été précisés entre 650 et 800°C en vue de définir les meilleures conditions pour obtenir une structure stable et homogène à grains fins à partir de l'état brut de filage.

La recristallisation de billettes de béryllium commercial coulé filé de pureté 99 % a été étudiée par recuits isothermes après compression parallèle à la direction de filage. Dans tous les cas, les billettes de 15 mm de

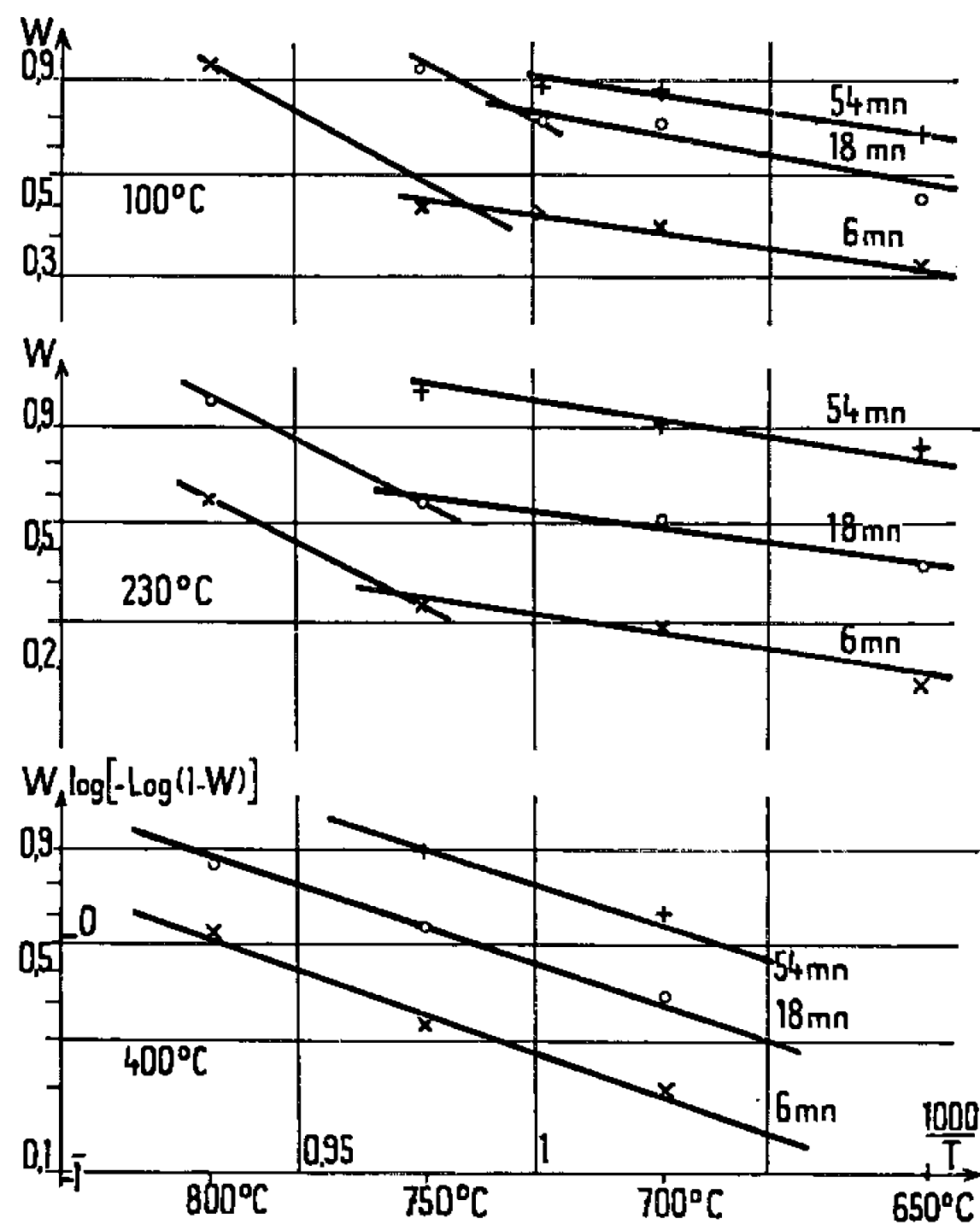


Fig. 1.

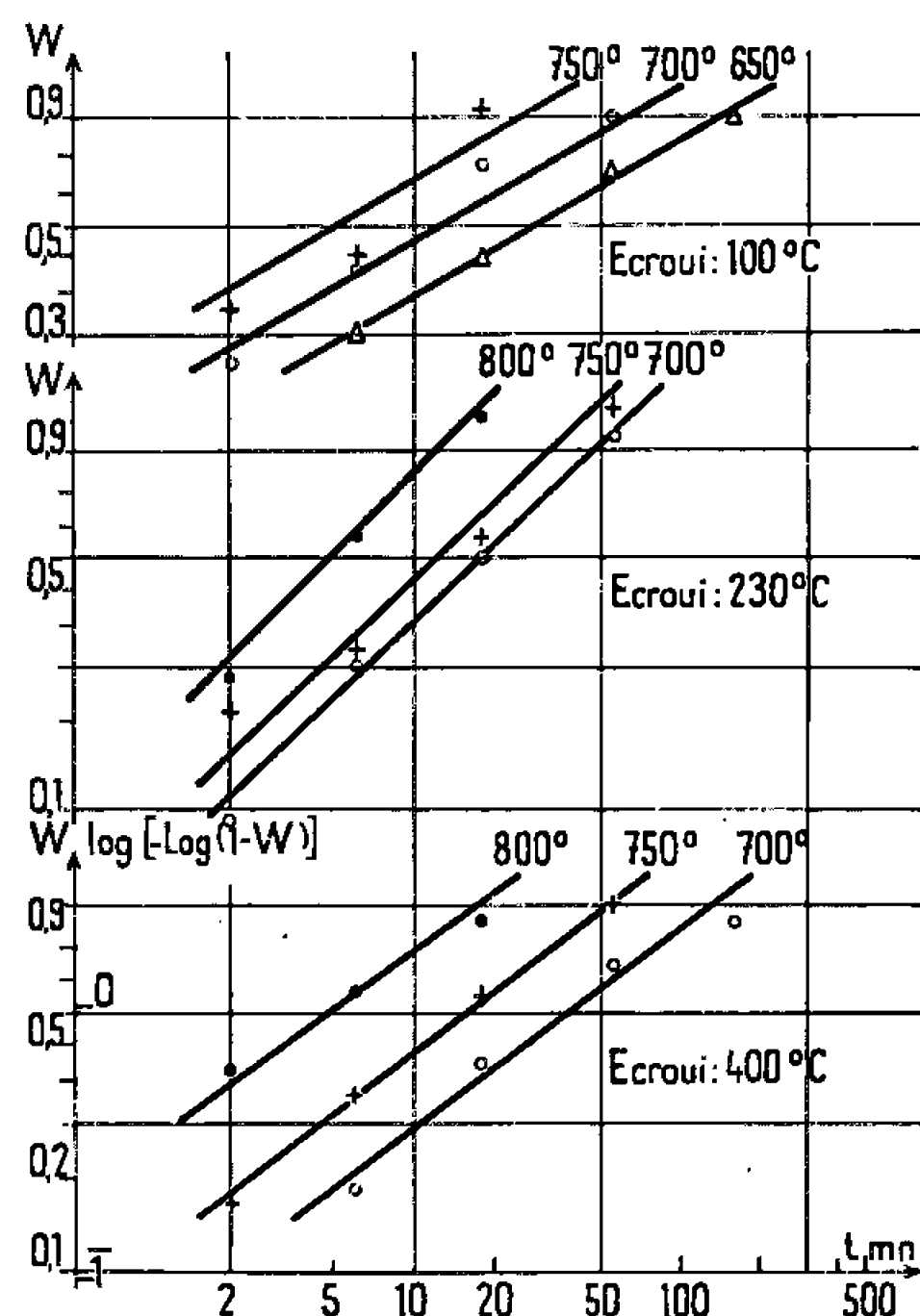


Fig. 2.

Fig. 1. — Fraction recristallisée en fonction de la température.

Fig. 2. — Fraction recristallisée en fonction du temps.

diamètre ont subi avant déformation un recuit préalable de 2 h à 750°C, ce qui donne un diamètre de grain moyen initial de 75  $\mu$ . Trois structures d'écrouissage ont été étudiées [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] :

a. État comprimé à 100°C, donnant une dureté  $H_v = 204$  ( $\Delta H_v = +80$ ) pour une déformation totale  $\varepsilon = 25\%$ . Les grains sont presque entièrement maclés, mais leur forme initiale est conservée.



b. État comprimé à 230°C, donnant une dureté  $H_v = 168$  ( $\Delta H_v = +44$ ) pour une déformation totale  $\varepsilon = 50\%$ . Les grains sont fortement aplatis, avec des pliages et très peu de macles.

c. État comprimé à 400°C, donnant une dureté  $H_v = 153$  ( $\Delta H_v = +30$ ) pour une déformation totale  $\varepsilon = 60\%$ . Les grains extrêmement aplatis présentent de très nombreux pliages.

L'étude de la recristallisation a été effectuée en suivant pour chaque condition d'écrouissage l'aspect micrographique et l'évolution de la dureté sous une charge de 500 g, au cours de recuits isothermes de durée croissante à des températures allant de 650 à 800°C.

La fraction de métal recristallisé au temps  $t$  peut être caractérisée du point de vue des propriétés mécaniques par le rapport  $W = (H_0 - H_t)/(H_0 - H_x)$ ,

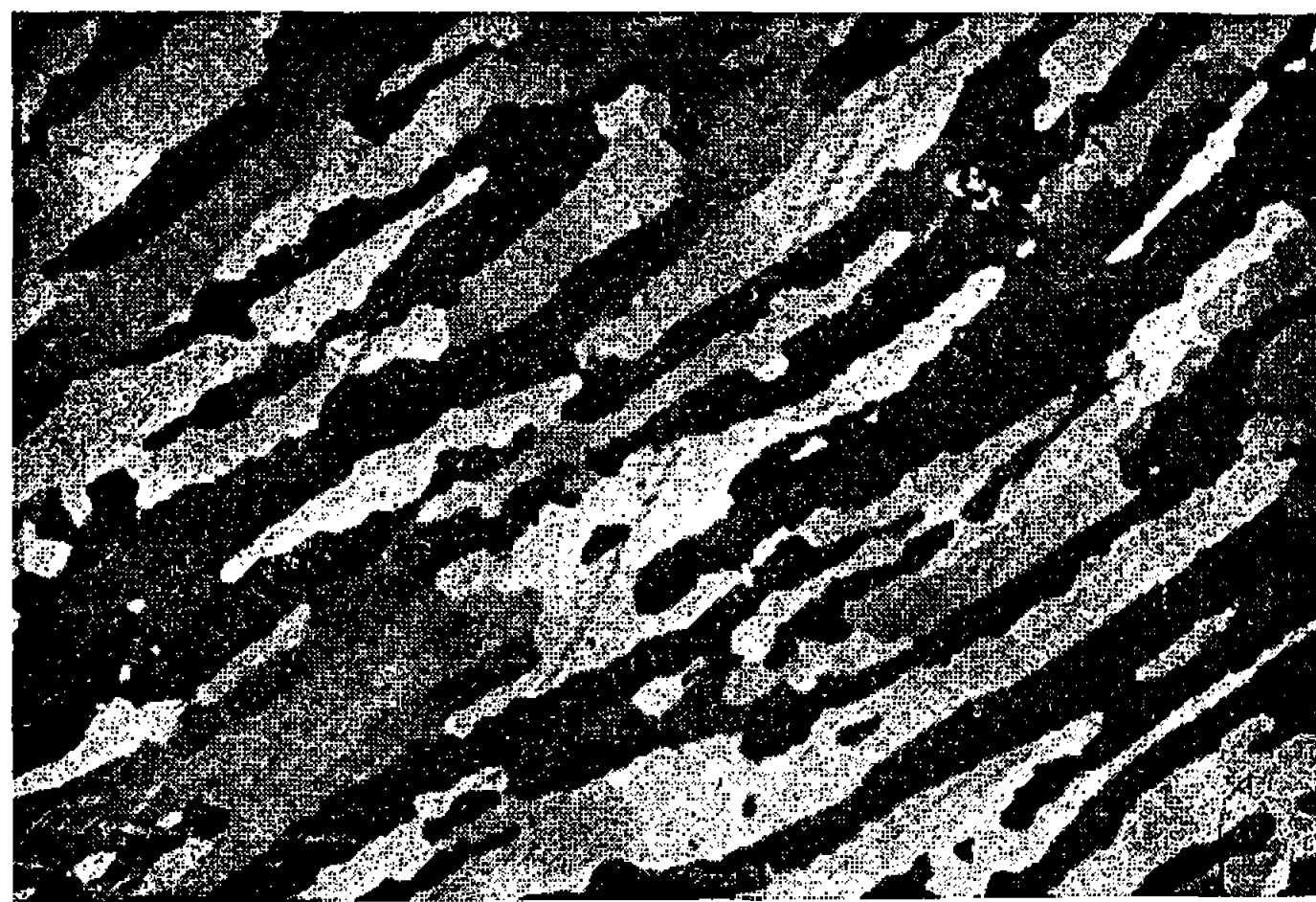


Fig. 3. — Aspect micrographique d'une billette écrouie à 400°C et recuite 8 h à 700°C. ( $G \times 150$ .)

où  $H_t$  désigne la dureté moyenne au temps  $t$ . Les figures 1 et 2 montrent que  $W$  suit une loi de la forme :

$$W = 1 - \exp \left[ -A t^\alpha \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \right] \quad (3),$$

les valeurs de  $\alpha$  et de  $Q$  étant fonction de l'écrouissage initial et du mécanisme de recristallisation prédominant.

Le tableau I donne les différentes valeurs de  $\alpha$  et de  $Q$  obtenues :

Température d'écrouissage.	Température de traitement thermique (°C).	$\alpha$ .	$Q$ .
400.....	650 à 800	0,75	30 000
230.....	650 à 725	{ 0,95 }	15 000
	725 à 800		45 000
100.....	650 à 725	{ 0,7 }	15 000
	725 à 800		45 000



Pour le métal écroui à  $400^{\circ}\text{C}$ , la recristallisation s'effectue sous la forme d'une fragmentation progressive des grains aplatis, par réarrangement de la sous-structure de pliage. Les anciens joints constituent des barrières difficiles à franchir pour ces nouveaux grains au début du processus (*fig. 3*), mais par la suite la structure est instable et le grain continue à croître après maintien de 200 h à  $800^{\circ}\text{C}$ .

Après écrouissage à  $230^{\circ}\text{C}$ , on observe toujours au début du traitement thermique l'apparition de petits cristaux, en particulier au voisinage des joints (*fig. 4*). Mais par la suite, deux cas sont à considérer, comme pour l'évolution de la dureté : Au-delà de  $725^{\circ}\text{C}$ , la croissance rapide et homogène des nouveaux grains conduit très vite à une structure équiaxe.

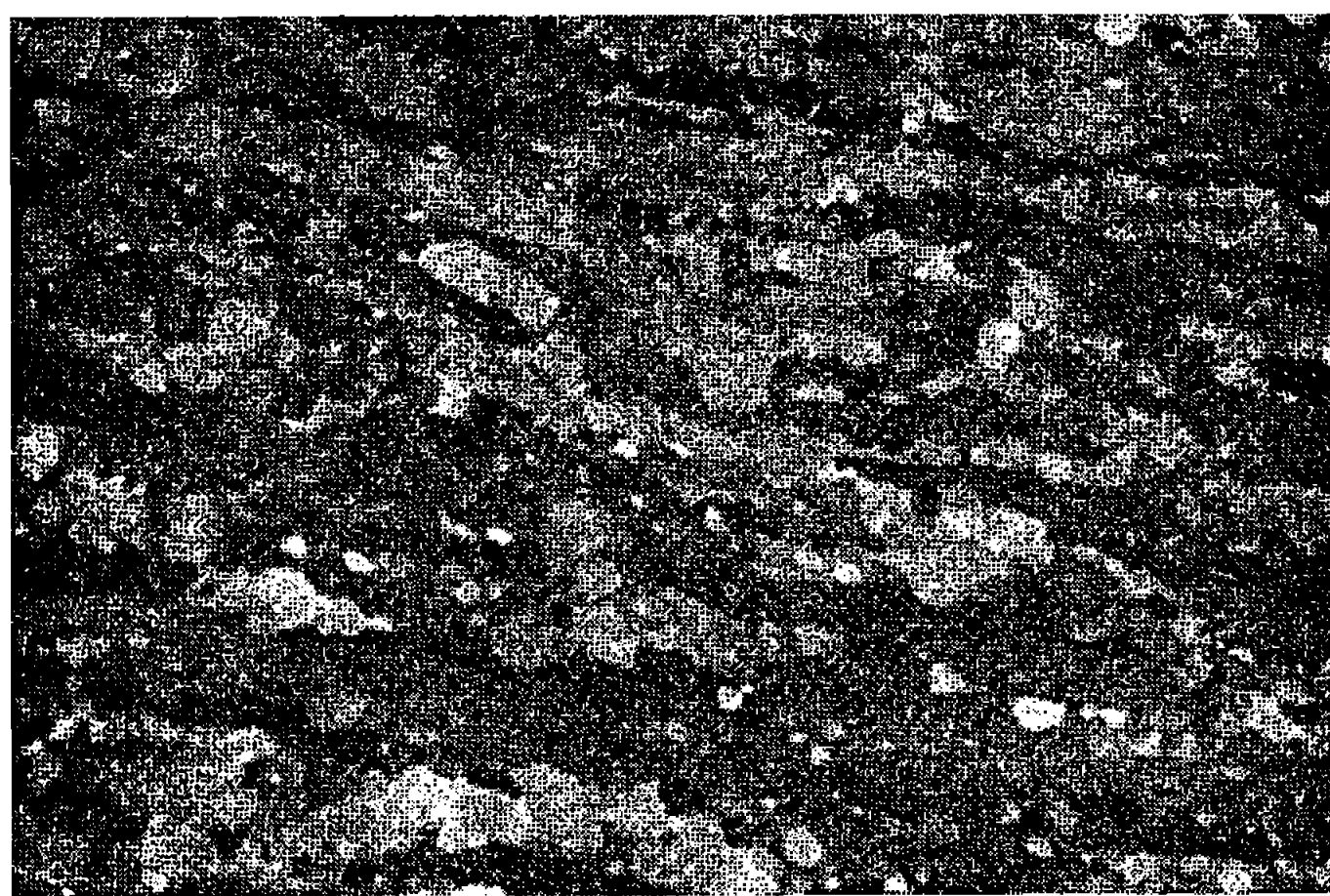


Fig. 4. — Aspect micrographique d'une billette écrouie à  $230^{\circ}$  et recuite 18 mn à  $700^{\circ}$ . ( $G \times 150$ .)

Par contre, en-dessous de  $725^{\circ}\text{C}$ , de très gros grains se développent à partir des régions restaurées pour des temps de maintien en température suffisamment longs (*fig. 5*).

On retrouve après écrouissage à  $100^{\circ}\text{C}$  les deux types de recristallisation précédents de part et d'autre de  $725^{\circ}\text{C}$ . Les nouveaux cristaux apparaissent uniquement au voisinage des joints, dans les régions non macées. Au-dessous de  $725^{\circ}\text{C}$ , la recristallisation est accompagnée d'un réarrangement des frontières de macles, mais contrairement au cas précédent aucun gros grain n'apparaît.

Dans le cas du métal écroui à  $400^{\circ}$ , la recristallisation se produit donc essentiellement par réorganisation des pliages quelle que soit la température de recuit. Cette forte tendance du béryllium à former des sous-structures à chaud a déjà été observée dans de nombreux cas par micrographie optique et électronique [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)]. Les autres mécanismes susceptibles d'intervenir ultérieurement au cours de la croissance ne semblent jouer aucun rôle dans la restauration des propriétés mécaniques.



Par contre, dans le cas du métal écroui à 100 et 230°C, la recristallisation ferait intervenir deux processus simultanés : apparition et développement de nouveaux grains aux dépens d'une matrice écrouie d'une part, restauration de celle-ci d'autre part. Aux températures de recuit élevées, les nouveaux grains se développent très vite, avant que la matrice n'ait eu le temps de se restaurer notablement, et envahissent tout l'échantillon. Aux températures plus basses, leur croissance très lente laisse à la matrice le temps de se restaurer, ce qui explique la croissance exagérée d'anciens grains.

Les deux valeurs de  $Q$  obtenues correspondraient donc principalement, l'une (45 000 cal/mole) à la croissance des nouveaux grains, et

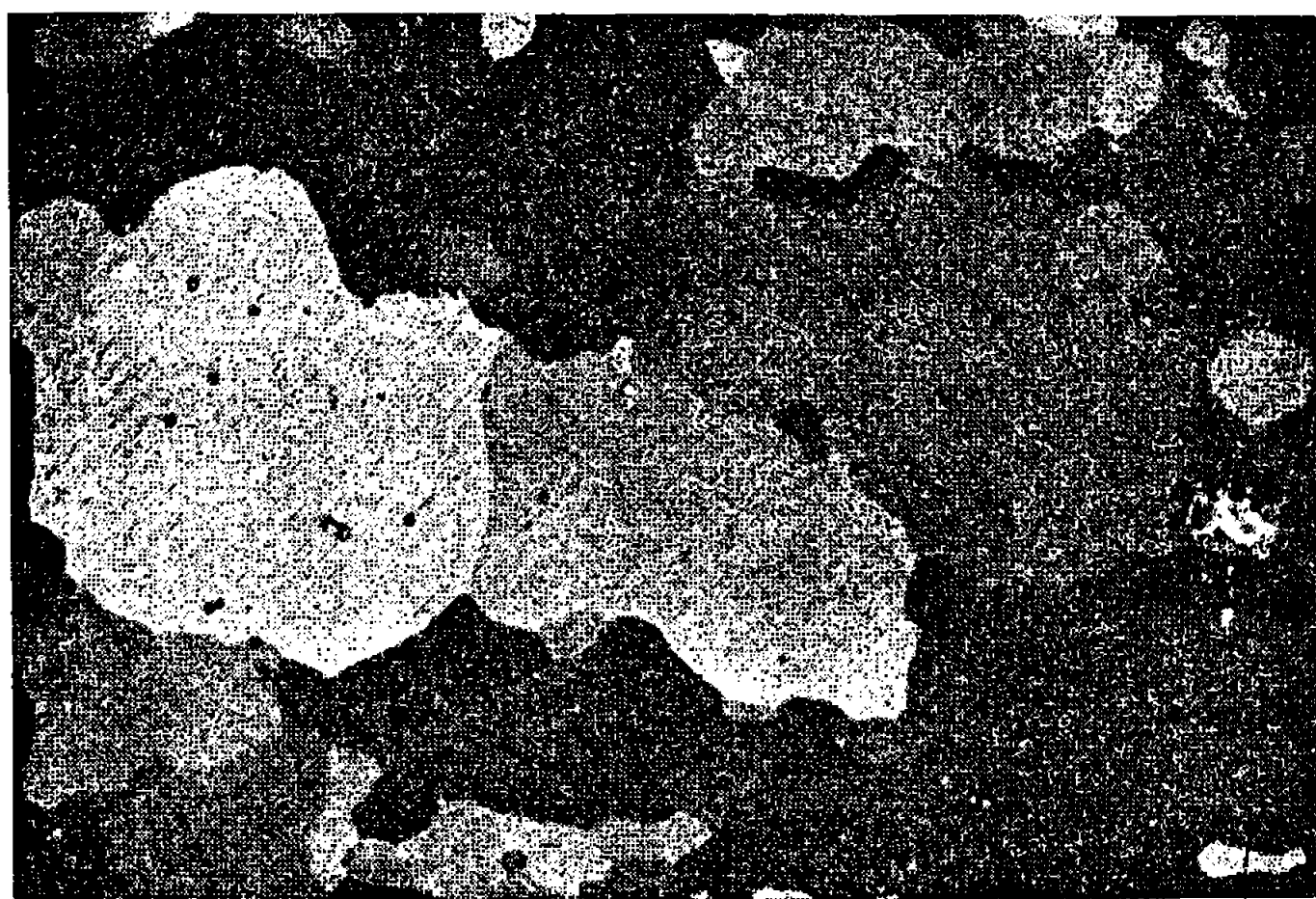


Fig. 5. — Aspect micrographique d'une billette écrouie à 230° et recuite 220 h à 700°. ( $G \times 150$ .)

l'autre (15 000 cal/mole) à la restauration. La valeur intermédiaire de 30 000 cal/mole caractériserait le perfectionnement de la sous-structure.

La valeur du coefficient  $\alpha$ , indépendante de la température de recuit, semble caractéristique de la structure d'écrouissage.

En ce qui concerne l'obtention d'une structure homogène et à grains relativement fins, les conditions les plus favorables correspondent à un écrouissage de 25 % à 100° et un recuit de 2 h à 750°.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) C. GASC, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 62, n° 7-8, 1965.

(<sup>2</sup>) C. GASC et J. DE FOUQUET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 331.

(<sup>3</sup>) B. CHALMERS, *Progress in Metals Physics*, 3, p. 220-292.

(<sup>4</sup>) R. POINTU, *Thèse*, Paris, 1963.

(<sup>5</sup>) R. DAUMAS et coll. Conférence Internationale sur la Métallurgie du béryllium, Grenoble, 1965.

(<sup>6</sup>) C. GASC et M. BAUDEAU, *J. Nucl. Mat.*, 6, n° 1, 1962.

(Laboratoire de Métallurgie Physique,  
École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique,  
rue Guillaume-VII, Poitiers, Vienne.)



PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Conductivité en courant continu des polyanilines oligomères : Influence de l'état acide-base sur la conductivité électronique.* Note (\*) de M<sup>me</sup> MARIE-FRANÇOISE COMBAREL, MM. GEORGES BELORGEY, MARCEL JOZEFOWICZ, LIANG-TSÉ YU et RENÉ BUVET, transmise par M. Georges Champetier.

La conductivité des polyanilines oligomères dépend de la quantité d'eau absorbée et de l'état d'acidité du matériau.

En fixant le potentiel chimique interne des protons dans les produits étudiés par mise en équilibre avec des solutions d'acide sulfurique de concentrations fixées, il a été possible d'observer que la conductivité électronique du polymère ainsi traité dépend du pH des solutions d'acide sulfurique utilisées.

Ces résultats sont reproductibles et nous avons constaté qu'il existe une relation simple entre la conductivité et le pH des solutions acides dans lesquelles les produits ont été équilibrés.

Dans des publications antérieures nous avons décrit la préparation, les propriétés acide-base, de formation de complexes et d'oxydoréduction des sulfates d'éméraldine, ainsi que l'influence de l'absorption d'eau sur la valeur de leur conductivité électronique en courant continu [(<sup>1</sup>) à (<sup>5</sup>)].

Nous reportons ici, les résultats obtenus relatifs à l'influence de l'état acide-base de ces matériaux sur leur conductivité électronique, tous les autres paramètres physicochimiques étant fixés et en particulier le taux d'hydratation.

*Obtention d'échantillons d'acidité interne fixée.* — Le sulfate d'éméraldine brut a été obtenu par la méthode décrite antérieurement [(<sup>1</sup>), (<sup>4</sup>)]; il n'a subi aucun fractionnement. L'échantillonnage des éprouvettes a été réalisé à partir du produit brut résultant d'une préparation unique.

Le produit obtenu sec est soumis à une suite répétée de lavages et de filtrations à l'eau, jusqu'à obtenir pratiquement la constance du pH des solutions de lavage, ce qui est réalisé pour des pH voisins de 4. Le produit obtenu est alors séché à froid sous vide, puis mis en suspension dans des solutions sulfuriques de concentrations diverses comprises entre  $2 \cdot 10^{-4}$  N et N.

Dans ces conditions, le pH des suspensions ne varie plus au bout de 24 h, et l'on peut donc considérer qu'un état d'équilibre d'échange de protons est atteint entre le solide en suspension et la solution sulfurique.

La mesure du pH se fait sur une partie aliquote de la suspension au moyen d'un pH-mètre Tacussel, avec une dispersion inférieure à 0,05 pH.

Après filtration, le matériau est essoré, séché sous vide de  $10^{-2}$  torr et conservé sec sur anhydride phosphorique. Son état acide-base est contrôlé par le tracé des courbes de neutralisation des suspensions aqueuses selon la méthode déjà décrite (<sup>1</sup>). Les résultats de ces dosages montrent (*fig. 1*) que le logarithme du taux d'acidité forte contenu dans le matériau est une fonction quasi linéaire du pH de la suspension dont on l'a extrait.



*Mesures de conductivité. Résultats expérimentaux.* — Le dispositif électrique et la technique de mesure ont été décrits par ailleurs [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)].

Afin d'améliorer la reproductibilité des mesures de conductivité en évitant l'intervention d'effet d'hystérésis de structure associé à l'échange d' $\text{H}_2\text{O}$ , l'hydratation des poudres a toujours été réalisée par réhydratation après dessiccation totale.

Les études ont été effectuées sur des pastilles de diamètre égal à 13 mm, d'épaisseurs variables, de taux d'hydratation fixé; ces pastilles ont été obtenues dans les conditions suivantes :

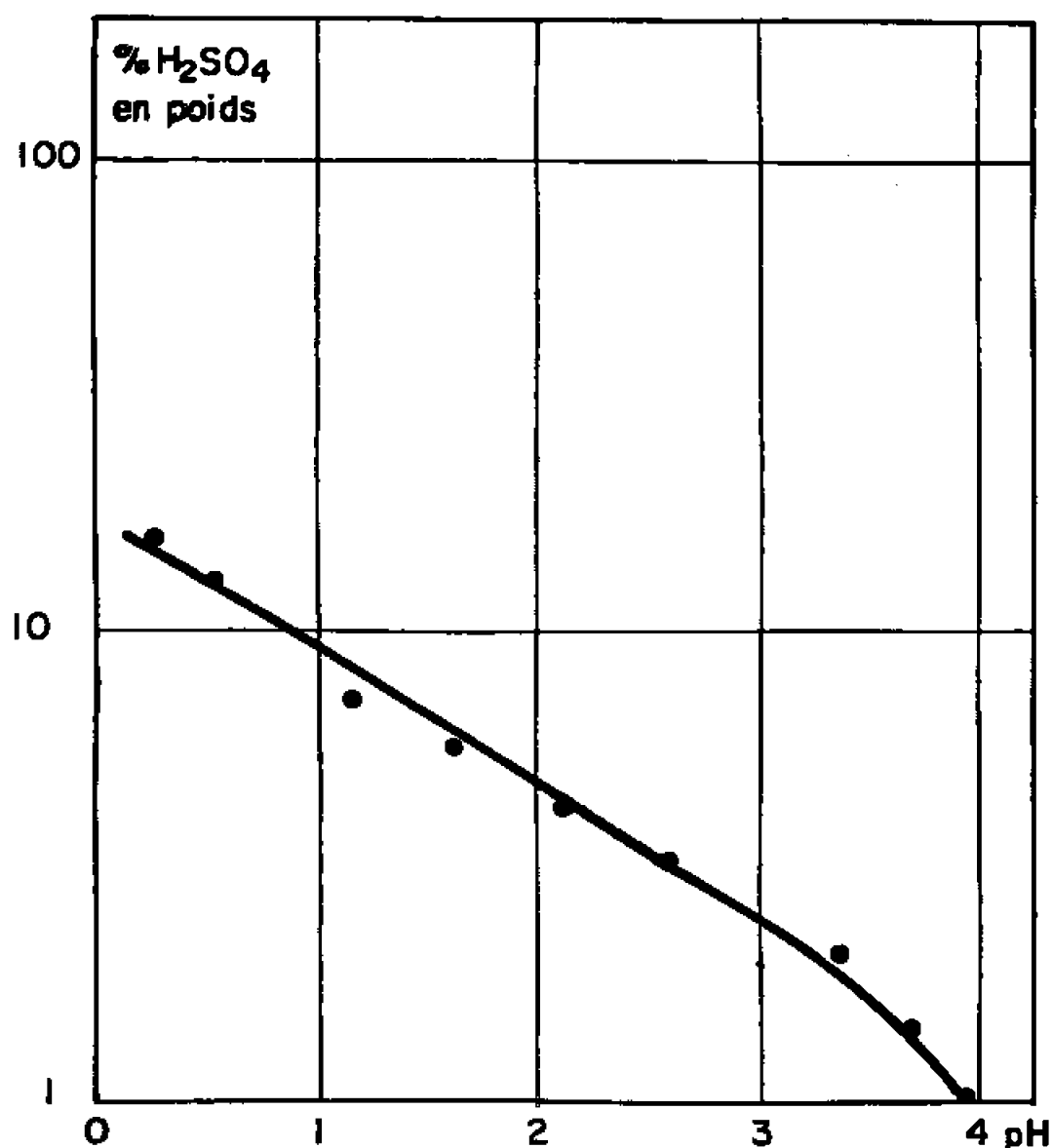


Fig. 1. — Pourcentage en poids d'acide sulfurique cessible à l'eau dans différents échantillons de sulfate d'éméraldine en fonction du pH des suspensions dont ils sont extraits, déterminé à l'équilibre d'échange protonique.

— Les poudres de taux d'acidité fixé, obtenues précédemment, sont toutes réhydratées dans une atmosphère à 45 % d'humidité relative. Le taux d'hydratation obtenu est alors égal à  $18 \pm 2$  %.

— Les valeurs de la pression et de la durée de pastillage sont identiques pour tous les échantillons, c'est-à-dire respectivement  $10^4 \text{ kg/cm}^2$  et 15 mn.

Dans ces conditions il nous a été possible d'obtenir des mesures de conductivité *reproductibles* à  $\pm 5$  %. En outre nous nous sommes assurés que la conductivité des éméraldines était bien toujours d'origine électro-nique [(<sup>3</sup>), (<sup>5</sup>)].

Nous avons constaté pour toutes les pastilles, quel que soit le potentiel d'acidité interne, une variation de la conductivité au cours du temps. La valeur de la conductivité mesurée immédiatement après pastillage est reproductible et une conductivité limite est atteinte à  $\pm 5$  % au bout de huit semaines.

Dans les conditions énumérées ci-dessus nous avons constaté une influence considérable du potentiel d'acidité interne sur la conductivité.



Celle-ci est représentée par la courbe de la figure 2. Il existe une relation linéaire de pente voisine de 0,5 décade de conductivité par unité de pH entre le logarithme de la conductivité et le pH des solutions utilisées, déterminé à l'équilibre d'échange, pour fixer le potentiel d'acidité interne des échantillons. En outre, nous avons vérifié que l'évolution de la conductivité des pastilles ne modifie pas cette relation. Son influence ne se traduit que par une faible translation verticale de la courbe représentative de la figure 2.

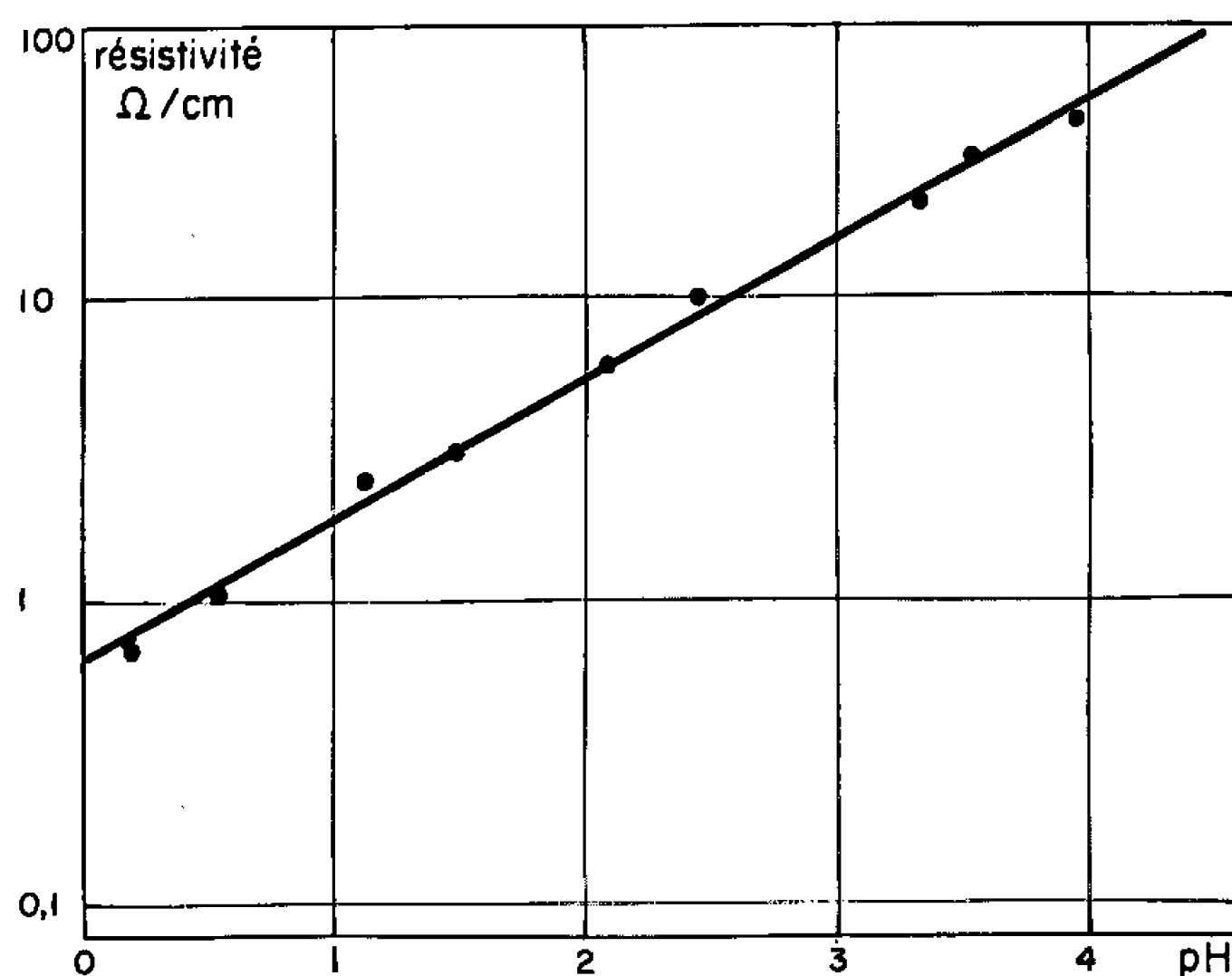


Fig. 2. — Conductivité de différents échantillons de sulfate d'éméraldine, obtenus à partir de poudres équilibrées dans une atmosphère à 45 % d'humidité relative, en fonction du pH des suspensions dont ils sont extraits, déterminé à l'équilibre d'échange protonique.

Il est à noter que lorsque la fixation du taux d'acidité est obtenue par valeurs croissantes du pH, c'est-à-dire à partir de matériaux plus acides, contrairement au mode opératoire indiqué ci-dessus, les conductivités mesurées présentent la même variation en fonction du potentiel d'acidité interne, mais sont supérieures de 0,3 décades.

*Conclusion.* — Les résultats exposés ici confirment les conclusions auxquelles nous étions parvenus antérieurement [(1) à (7)] en ce qui concerne la conductivité des éméraldines et par extension des composés macromoléculaires : afin d'obtenir des données de conductivité significatives, il est nécessaire de connaître et de fixer de nombreux paramètres, habituellement négligés, qui définissent les conditions de la préparation du matériau, d'une part, et les conditions physicochimiques de la mesure de conductivité proprement dite d'autre part.

En outre, il apparaît que les semiconducteurs organiques présentent des propriétés inédites d'un type nouveau par rapport au cas des semiconducteurs minéraux; l'influence de facteurs physicochimiques tels que le potentiel d'acidité interne sur une conductivité électronique, par



exemple, n'est habituellement pas prise en considération, tout au moins explicitement.

Notons également que ces composés bien que solides et présentant une conductivité d'origine incontestablement électronique sont constitués pour près de 35 % de leur poids par de l'eau et de l'acide sulfurique.

Les résultats exposés ci-dessus, ainsi que ceux exposés par ailleurs [(<sup>3</sup>) à (<sup>7</sup>)]. montrent ainsi que les semi conducteurs polymères organiques ont un comportement qualitativement très différent de celui des semi conducteurs minéraux. Il en découle que l'analyse de ces comportements, au moyen des théories établies pour les semi conducteurs minéraux simples ne saurait être envisagée (<sup>8</sup>).

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) P. COSTANTINI, G. BELORGEY, M. JOZEFOWICZ et R. BUVET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6421.

(<sup>2</sup>) L. T. YU, J. PETIT, M. JOZEFOWICZ, G. BELORGEY et R. BUVET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5026.

(<sup>3</sup>) M. JOZEFOWICZ, G. BELORGEY, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6367.

(<sup>4</sup>) M. JOZEFOWICZ, L. T. YU, G. BELORGEY et R. BUVET, *Comm. Symp. Internat. Chim. Macromol.* organisé par la I.U.P.A.C., Prague, 1965 [*J. Polymer. Se.* (à paraître)].

(<sup>5</sup>) L. T. YU, M. S. BORREDON, M. JOZEFOWICZ et R. BUVET, *Comm. Symp. Internat. Chim. Macromol.* organisé par la I.U.P.A.C., Prague, 1965 [*J. Polymer. Se.* (à paraître)].

(<sup>6</sup>) L. T. YU, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 677.

(<sup>7</sup>) L. T. YU, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 330.

(<sup>8</sup>) Ce travail a été effectué dans le cadre d'une action concertée de Recherches de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique sur la Chimie macromoléculaire.

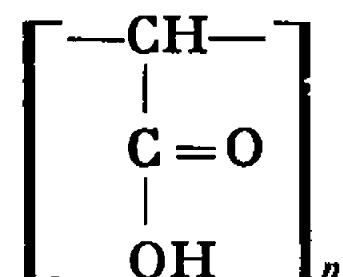
(École Supérieure de Physique et de Chimie,  
Laboratoire de Chimie générale, 10, rue Vauquelin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation des acides polyméthylène-carboxyliques*. Note (\*) de MM. **JEAN-MARIE RIVOALEN** et **JEAN PETIT**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acides polyméthylénecarboxyliques ne sont pas accessibles par saponification des polyesters correspondants. L'hydrolyse, par un acide fort en solution acétique, permet d'obtenir un rendement topochimique de 92 %.

Certains auteurs (1) ont décrit une préparation des acides polyméthylène-carboxyliques de formule générale

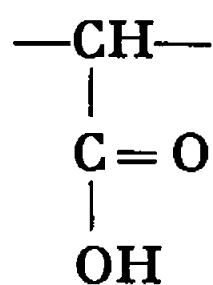


par hydrolyse du polyanhydride maléique, obtenu lui-même par homopolymérisation de l'anhydride maléique.

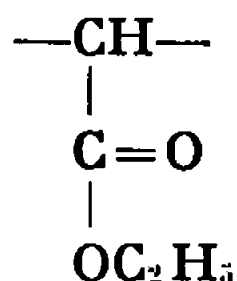
Ce polymère est le plus riche possible en groupements carboxyliques, car chaque atome de carbone de la chaîne principale est porteur d'une fonction acide. En effet, si deux groupements carboxyliques substituent un même atome de carbone, le composé est instable et perd immédiatement une molécule de gaz carbonique.

La méthode de synthèse proposée fait appel à l'hydrolyse acide des polyméthylénecarboxylates d'éthyle. Le milieu acide évite la mobilisation des atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée, évitant ainsi les réticulations survenant lors d'une hydrolyse alcaline (2).

Divers essais ont été effectués en utilisant comme solvants réactionnels les composés organiques les plus variés et comme agent hydrolysant l'acide chlorhydrique 12 N. Les réactions dans le benzène et l'alcool éthylique ont donné des résultats non négligeables. Mais les essais les plus probants ont été effectués en milieu acide acétique-acide chlorhydrique, dans des conditions de température et de concentration différentes et sous atmosphère d'azote. Nous avons pu, de la sorte, pousser l'hydrolyse jusqu'à obtenir un polymère contenant 92 motifs acides



pour 8 motifs esters





	Polymère à hydro- lyser.....	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Polymère III.
Acide acétique cristallisable (ml).	70	70	70	60	50
Acide chlorhy- drique 12 N (ml)...	10	10	10	20	30
Température (°)....	90	200	95	95	95
Durée d'hydro- lyse (h).....	12	12	24	48	
Analyse élémen- taire du poly- mère isolé.....	calc. % : C 53,95	calc. % : C 46,95	calc. % : C 48,55	calc. % : C 43,02	
	H 6,52	H 4,34	H 5,20	H 3,85	
	mes. % : C 54,13	mes. % : C 46,84	mes. % : C 49,21	mes. % : C 42,90	
	53,80	47,18	48,70	43,10	
	H 6,39	H 4,25	H 4,75	H 3,85	
	6,60	4,57	4,67	3,69	
Indice d'acide.....	I <sub>calc</sub> = 124	I <sub>calc</sub> = 920	I <sub>calc</sub> = 485	I <sub>calc</sub> = 855	
	I <sub>mes</sub> = 140	I <sub>mes</sub> = 817	I <sub>mes</sub> = 468	I <sub>mes</sub> = 820	
Polymère isolé.....	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_{82} \left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_{18}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_{80}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_{40} \left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_{60}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_8 \left[ \begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_{92}$	



Les diverses opérations, décrites dans le tableau ci-contre, ont été conduites de la manière suivante : 5 g de polymère à hydrolyser ont été dissous dans de l'acide acétique cristallisable additionné d'acide chlorhydrique 12 N. La solution est introduite dans une ampoule purgée d'oxygène au moyen d'azote, puis portée à la température désirée.

Les polymères isolés se présentent sous forme de poudres, blanche pour le polymère I, brune pour le polymère II, légèrement jaune pour les polymères III et IV.

Les spectres infrarouges présentent des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions carboxyliques à  $2\,500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,725\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,400\text{ cm}^{-1}$ , bandes d'autant plus intenses que le polymère est plus substitué.

Par ailleurs, le spectre infrarouge des sels de potassium des polymères II et IV indique la quasi-disparition des groupements esters et comporte deux fortes bandes à  $1\,580\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,400\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des groupements carboxylates de potassium.

La courbe de titrage de ces polyacides par une base forte ne présente aucun palier de pH.

Les polymères les plus substitués en groupements carboxyliques sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone et l'éther. Ils sont insolubles dans les solvants chlorés et aromatiques.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. L. LANG, W. A. PAVELICH et H. D. CLAREY, *J. Polymer Sc.*, 1, 1963, p. 1123-1136.

(<sup>2</sup>) J. M. RIVOALEN, *Comptes rendus*, 262, 1966, p. 74.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,  
rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique de l'atome d'oxygène par la méthode des états de valence.* Note (\*) de MM. CLAUDE-ROGER GUÉRILLOT et JACQUES ABDELAZIZ, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode des états de valence <sup>(1)</sup> permet d'évaluer de façon assez précise les énergies des différents états associés à une configuration électronique donnée. Il nous a semblé intéressant de l'appliquer à l'étude de l'atome d'oxygène.

En ce qui concerne l'atome neutre, nous obtenons les résultats suivants (les énergies sont indiquées en unité Rydberg 1 R = 109 733,539 cm<sup>-1</sup> pour l'oxygène) :

État.	$\varepsilon$ (calc.).	$\varepsilon$ (exp.) <sup>(2)</sup> .	$\Delta\varepsilon$ .	$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ .
<sup>3</sup> P.....	—150,104 36	—150,224 87	0,120 51	0,8.10 <sup>-3</sup>
<sup>1</sup> D.....	—149,808 22	—150,080 98	0,272 76	1,8 »
<sup>1</sup> S.....	—149,678 08	—149,917 63	0,239 55	1,6 »

L'étude de la structure fine (couplage spin-orbite) du niveau <sup>3</sup>P a donné les résultats suivants (énergies en cm<sup>-1</sup>) :

J.	$\varepsilon$ (calc.).	$\varepsilon$ (exp.) <sup>(2)</sup> .	$\frac{\Delta_1^2}{\Delta_0^2}$ (calc.).	$\frac{\Delta_1^2}{\Delta_0^2}$ (exp.).
2.....	0,0	0,0	2,341	2,331
1.....	177,4	158,5	—	—
0.....	253,2	226,6	—	—

Enfin, pour compléter cette étude, nous avons calculé les énergies de certains états associés aux formes données :

	Configuration.	État.	$\varepsilon$ (calc.).
0 <sup>+</sup> .....	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>3</sup>	<sup>4</sup> S <sup>0</sup>	—149,090 12
0 <sup>+</sup> .....	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>4</sup>	<sup>4</sup> P	—109,441 98
0 <sup>-</sup> .....	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup>	—149,087 60
0 <sup>-</sup> .....	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>4</sup> ( <sup>3</sup> P), <sup>3</sup> p	<sup>4</sup> P <sup>0</sup>	—149,887 54

A partir de ces résultats, il est possible de calculer quelques grandeurs bien connues :

Observables.	Valeurs		Erreur relative (%)
	calculées.	expérimentales.	
Potentiel d'ionisation.....	13,799 V	13,614 V <sup>(2)</sup>	1,34
Discontinuité X (K <sub>x</sub> ).....	22,81 Å	23,6146 Å <sup>(3)</sup>	3,5
Électroaffinité :			
<sup>2</sup> P <sup>0</sup> .....	13,83 V	} 2,2 ± 0,6 V <sup>(4)</sup>	
<sup>4</sup> P <sup>0</sup> .....	2,95		



Les résultats calculés sont en bon accord avec les données expérimentales.

(\*) Séance du 8 décembre 1965.

(<sup>1</sup>) C. R. GUÉRILLOT, F. CORRE et R. LISSILLOUR, *Theoretica Chimica Acta*, 3, 1945, p. 384-397.

(<sup>2</sup>) *Atomic Energy Levels*, N. B. S. Circular n° 467, 1949.

(<sup>3</sup>) *American Institut of Physic Handbook*, 7, 1957, p. 127.

(<sup>4</sup>) H. O. PRITCHARD, *Chem. Rev.*, 17, 1953, p. 1022.

(Faculté des Sciences de Rennes,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE THÉORIQUE. — *Essais d'interprétation des courbes de relaxation diélectrique dissymétriques*. Note (\*) de MM. JEAN BARRIOL et JEAN-LOUIS RIVAIL, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle d'état liquide selon lequel les molécules forment des « essaims », puis à l'intérieur de ces essaims des assemblages ordonnés de  $n$  molécules, conduit pour la relaxation diélectrique à une expression théorique qui rend bien compte des courbes de relaxation dissymétriques du type Davidson et Cole.

L'étude du mouvement d'une molécule de moment dipolaire  $\mu_0$ , soumise à un champ électrique  $\vec{E}$ , peut se faire à partir de l'équation du mouvement

$$(1) \quad I\ddot{\theta} + B\dot{\theta} + \mu_0 E \sin \theta + C = 0,$$

où  $\theta$  est l'angle que fait le dipôle avec la direction du champ,  $I$  le moment d'inertie,  $B$  le coefficient de frottement dû à la viscosité et  $C$  représente un couple dû aux actions intermoléculaires.

On néglige généralement les termes d'inertie et comme on ne s'intéresse qu'aux valeurs moyennes de  $\theta$ , notées  $\bar{\theta}$ , on peut éliminer  $C$ , de sorte que l'équation (1) se simplifie en

$$(2) \quad B\bar{\theta} + \mu_0 E \sin \theta = 0.$$

Le traitement de cette équation est classique <sup>(1)</sup>. On peut ainsi évaluer la valeur moyenne du moment des molécules d'orientation quelconque sous l'effet d'un champ sinusoïdal  $E = E_0 e^{i\omega t}$ . Si l'on introduit la probabilité  $p(u)$  pour que la molécule soit libre pendant le temps  $u$ ,  $p(0) = 1$ ,  $p(\infty) = 0$ , on trouve pour la valeur du moment moyen résultant

$$(3) \quad \langle \bar{\mu} \rangle = \frac{2\mu_0^2 E}{3B} \int_0^\infty p(u) e^{-i\omega u} du.$$

On prend généralement  $p(u) = e^{-u/\tau}$ , ce qui conduit à la forme classique

$$(4) \quad \langle \bar{\mu} \rangle = \frac{2\mu_0^2 E}{3B} \tau \frac{1}{1 + i\omega\tau}.$$

Dans un très grand nombre de cas, le phénomène de relaxation est mieux représenté lorsqu'on remplace le facteur  $1/(1 + i\omega\tau)$  par  $1/(1 + i\omega\tau)^2$  <sup>(2)</sup>.

Une relation de ce genre peut être obtenue lorsqu'on donne du liquide le modèle suivant :

La molécule fait partie d'un *essaim* qui possède une durée de vie moyenne  $\tau$ . A l'intérieur de l'essaim, les molécules ont une mobilité réduite. Il peut alors se former dans l'essaim des édifices de  $n$  molécules dans lesquels les dipôles sont fixés les uns par rapport aux autres. Il se constitue ainsi des assemblages, probablement astatiques, qui cessent de contribuer à la polarisation d'orientation.



La formation de ces édifices se fait selon un processus du type  $nA \rightarrow A_n$ . Si  $f$  représente la probabilité pour qu'une molécule  $A$  soit encore libre au temps  $u$ , on doit avoir

$$-df = k f^n dt, \quad \text{d'où} \quad f = \frac{1}{[1 + (n-1)ku]^{\frac{1}{n-1}}},$$

si l'on pose

$$(5) \quad (n-1)k = \lambda \quad \text{et} \quad \frac{1}{n-1} = 1-\beta,$$

il vient

$$(6) \quad p(u) = \frac{e^{-\frac{u}{\tau}}}{(1+\lambda u)^{1-\beta}},$$

d'où

$$\langle \bar{\mu} \rangle = \frac{2\mu_0^2 E}{3B} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{u}{\tau}(1+i\omega\tau)}}{(1+\lambda u)^{1-\beta}} du.$$

En prenant comme variable  $x = 1 + \lambda u$ , qui varie de 1 à l'infini, on obtient

$$(7) \quad \langle \bar{\mu} \rangle = \frac{2\mu_0^2 E}{3B} \frac{1}{\lambda\tau} e^{\frac{1}{\lambda\tau}(1+i\omega\tau)} \left[ \frac{\Gamma(\beta)(\lambda\tau)^\beta}{(1+i\omega\tau)^\beta} - \int_0^1 x^{-(1-\beta)} e^{-x \frac{(1+i\omega\tau)}{\lambda\tau}} dx \right],$$

où  $\Gamma(\beta)$  représente la fonction  $\Gamma$  classique.

On obtient une somme de deux termes dépendant de trois paramètres :  $\beta$ ,  $\lambda$  et  $\tau$ .

Pour  $\beta = 1 - [1/(n-1)]$  on peut prendre une valeur unique, en supposant que les édifices comportent un nombre  $n$  de molécules qui varie peu et utiliser une valeur moyenne. Pour  $n=4$ ,  $\beta = 0,67$ .

Le paramètre  $\lambda = (n-1)k$  est à un facteur près la constante de vitesse du processus d'association. Cette constante doit être grande devant la fréquence où se produit la relaxation pour que les molécules qui y sont engagées jouent un rôle, de sorte que le produit  $\lambda\tau$  doit être bien supérieur à 1. Dans ces conditions, l'expression (7) devient très proche de la forme empirique usuelle. La valeur de  $\lambda\tau$  n'affecte alors de façon sensible que la valeur absolue de  $\langle \bar{\mu} \rangle$ , la variation avec  $\omega$  demeurant identique et le diagramme de Cole et Davidson gardant de ce fait la même allure, comme nous l'a révélé le calcul avec  $\lambda\tau = 10^3$  et  $\lambda\tau = 10^4$ , l'intégrale de (7) étant calculée en développant l'exponentielle au premier ordre.

Ce modèle, qui semble compatible avec les conceptions actuelles sur l'état liquide, permet donc de donner une interprétation du paramètre  $\beta$  qui est relié à la tendance du liquide considéré à donner des agrégats stables. On peut remarquer que  $\beta$  ne devient voisin de 1 que pour des valeurs élevées de  $n$ ; on pourrait expliquer ainsi un certain nombre de phénomènes comme ceux présentés par certains alcools : le 1-propanol



par exemple <sup>(3)</sup> dont la relaxation à l'état pur est représentée par l'expression classique où  $\beta = 1$ , alors que la dilution dans un solvant a pour effet de faire décroître  $\beta$ . Dans l'optique adoptée ici, il est normal que  $n$ , donc  $\beta$ , décroisse avec la concentration.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> J. BARRIOL, *Les Moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957, p. 61.

<sup>(2)</sup> D. W. DAVIDSON et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.

<sup>(3)</sup> D. J. DENNEY, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1010.

<sup>(4)</sup> D. J. DENNEY et J. W. RING, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1268.

(Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences,  
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

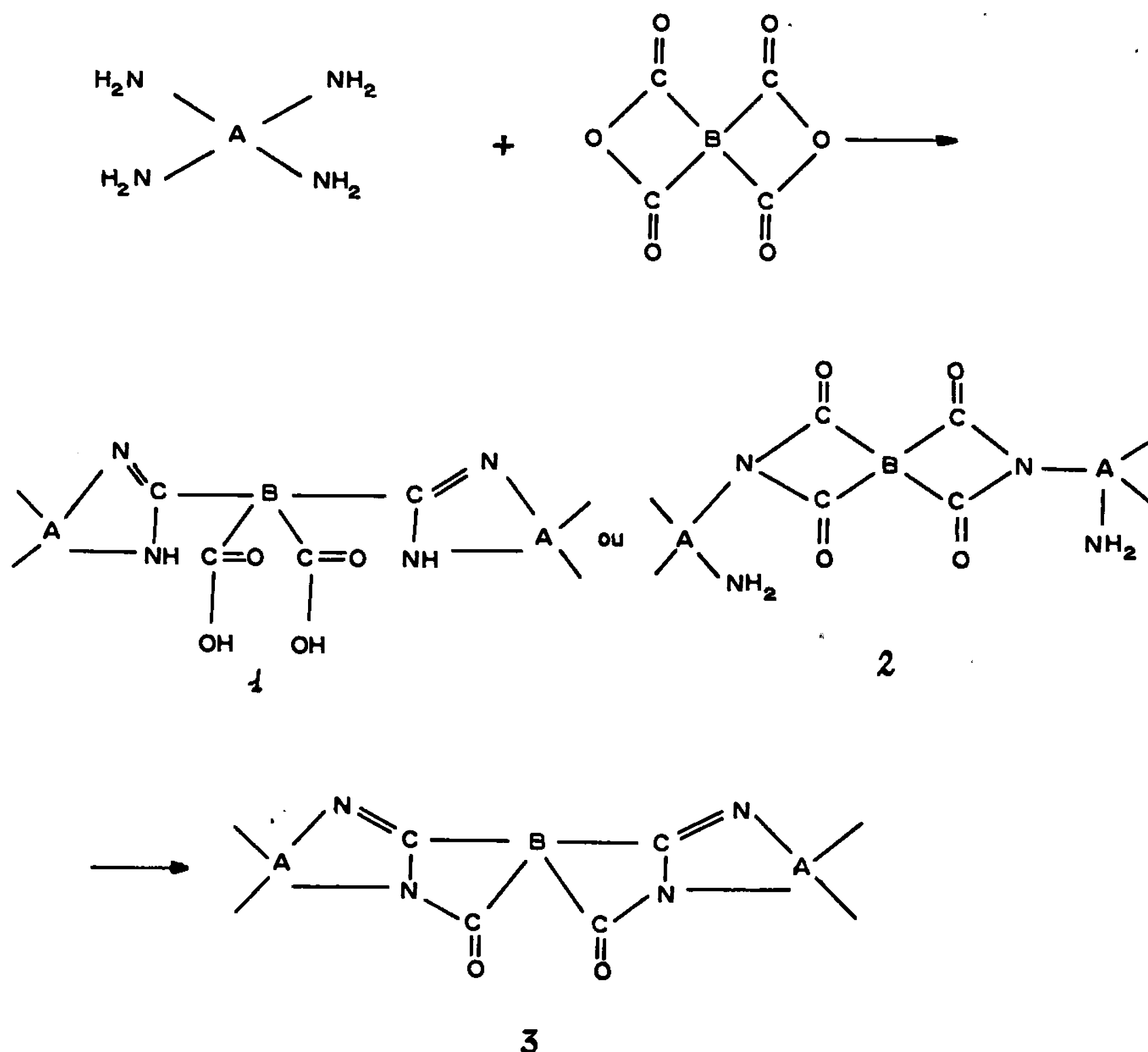


CHIMIE GÉNÉRALE. — *Polymères conjugués utilisés comme catalyseurs : les poly (isoindolobenzimidazoles) et dérivés.* Note (\*) de M. **BERNARD SILLION** et Mme **ANGELINE REBOUL**, présentée par M. Louis Néel.

Des poly-(isoindolobenzimidazoles) sont préparés par condensation de diamino-benzidine avec des dianhydrides. Les polymères conjugués ainsi obtenus sont paramagnétiques, thermostables et présentent une activité catalytique.

L'activité catalytique et la stabilité des polybenzimidazoles et des polyimides a été démontrée [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], aussi nous a-t-il paru intéressant de synthétiser une série de polymères dont la structure conjuguée s'apparente à la fois aux benzimidazoles et aux imides.

*Synthèse.* — Nous avons préparé ces polymères selon une méthode déjà utilisée [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)] par condensation de diaminobenzidine sur des dianhydrides. La réaction procède selon les deux étapes suivantes (schéma I).





(A) Tétraamine.	(B) Anhydride correspondant.	Polymère.
		Pyromellitique I
»		Pérylène-3.4.9.10-tétracarboxylique II
»		3.3'-4.4'-tétracarboxy-benzophénone III
»		3.3'-4.4'-tétracarboxy-diphényl'éther IV

*Polymérisation.* — Elle est effectuée dans le diméthylacétamide au reflux sous atmosphère inerte. Un traitement thermique sous vide à 350°C achève la cyclisation du prépolymère ainsi obtenu comme le montrent la figure 1 et les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Viscosité à 30°C pour 0,08 g dans 100 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré.

Température de traitement (°C).	$\eta$ Inhérente du polymère I.
180.....	0,5
200.....	0,73
300.....	0,9

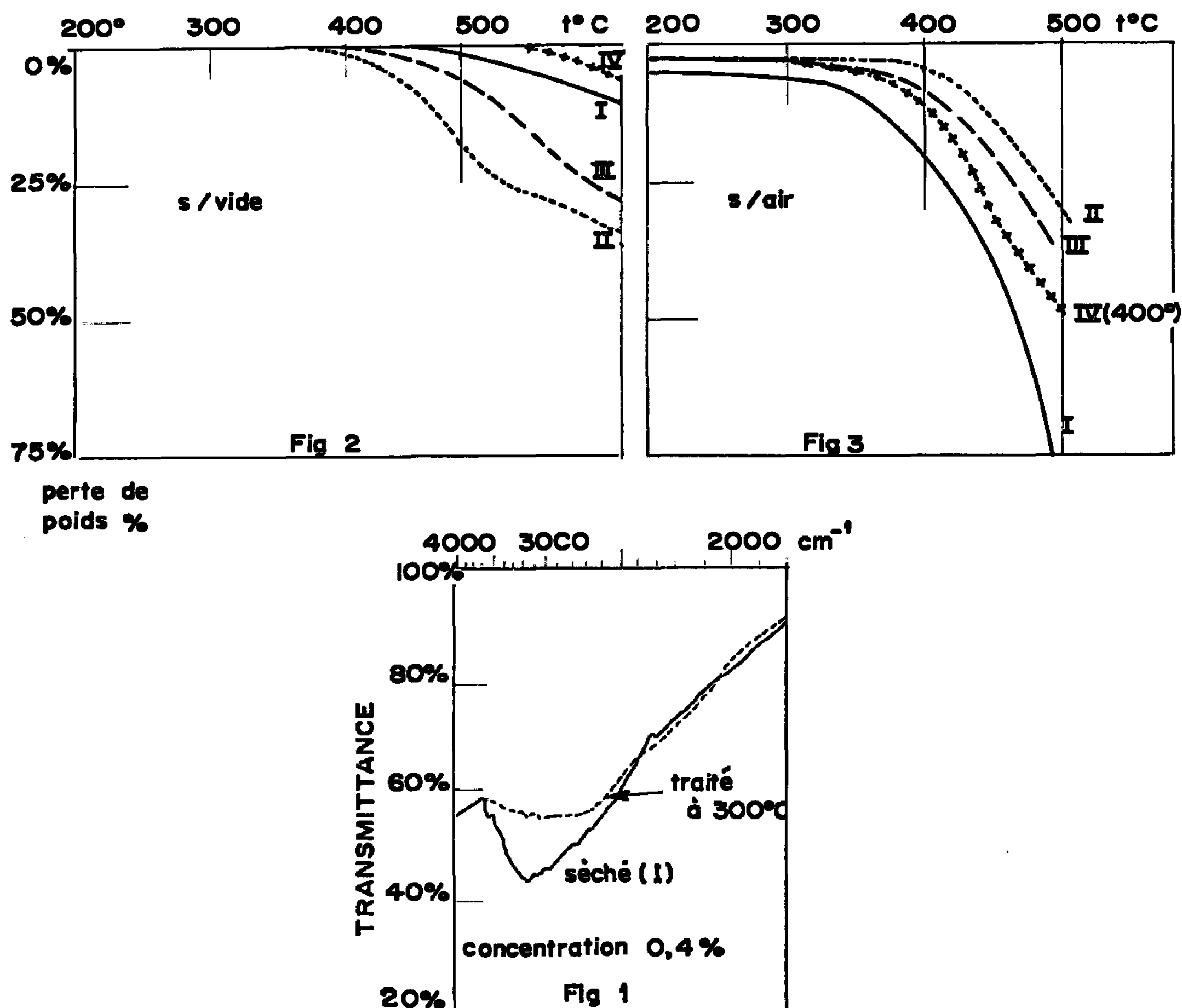
TABLEAU II.

Traitement.	Analyse théorique.			Analyse trouvée.		
	C.	H.	N.	C.	H.	N.
Avant (C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> , produit non cyclisé. Formule (2)....	66,66	3,05	14,14	66,37 66,73	3,95 3,81	13,88
Après traitement (C <sub>22</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> , produit cyclisé. Formule (3)....	73,33	3,05	15,55	—	—	—
		à 300°C.....	{	72 72,20	3,53 3,67	13,72 —
		à 350°C.....	{	73,10 73,65	3,89 4,01	15,79 —



*Stabilité thermique.* — Les tableaux II et III résument les résultats pour une élévation de 60°C/h.

*Propriétés paramagnétiques.* — En R. P. E., ils se comportent comme les polymères conjugués déjà étudiés (<sup>6</sup>). La densité de spins libres varie entre  $10^{16}$  et  $10^{19}$  spins/g pour les polymères traités à 350°C. Un parallé-



lisme nombre de spins-catalyse a été établi (<sup>7</sup>); aussi avons-nous utilisé ces polymères en catalyse, d'autant plus qu'il semble qu'on puisse agir sur leur texture en faisant varier certaines conditions de préparation comme le prouve la surface du polymère I (<sup>2</sup>) préparé différemment des autres.

TABLEAU III.

*Surfaces spécifiques mesurées par la méthode de B. E. T.*

Polymère.	Surface (m <sup>2</sup> /g).
I { (1).....	19 ± 0,8
(2).....	495 ± 3
II.....	51
III.....	13,5 ± 0,8
IV.....	3,5 ± 0,5



Ils présentent une activité catalytique pour la décomposition du protoxyde d'azote dont l'énergie d'activation peut être abaissée jusqu'aux environs de 20 kcal/mole. Mais la structure du polymère semble avoir une influence importante et des études sont en cours pour déterminer son rôle.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) G. LEFEBVRE, *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 19, 1963, p. 1192; M. M. KOTON, *Usp. Khim.*, 31, 1962, p. 153.

(<sup>2</sup>) J. GALLARD, TH. LAEDERICH, M. NECHTSCHIN, A. PECHER, R. SALLE et PH. TRAYNARD, *Proceedings of the third International Congress on Catalysis*, Amsterdam, juillet 1964, II. 966.

(<sup>3</sup>) Résultats non publiés.

(<sup>4</sup>) V. L. BELL et G. F. PEZDIRTZ, *Amer. Chem. Soc. Preprints*, 6, (2), p. 747.

(<sup>5</sup>) W. L. MOSBY, *Heterocyclic compounds with bridgehead Nitrogen atoms* (Part I), Interscience Publishers, New York, 1961, p. 117.

(<sup>6</sup>) M. NECHTSCHIN, Communication au *Colloque Ampère*, 1963.

(<sup>7</sup>) J. GALLARD, TH. LAEDERICH, R. SALLE et PH. TRAYNARD, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1963, p. 2204.

(Département de Recherche de l'Institut Français du Pétrole,  
Centre d'Études Nucléaires, Boîte Postale 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ . Note (\*) de*  
**MM. PASCAL FLEURY et ROBERT KOHLMÜLLER**, présentée par  
 M. Georges Chaudron.

Le système  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  nous a donné, par cristallisation des mixtes fondus, quatre composés à fusion congruente :  $\text{AgV}_7\text{O}_{18}$ ;  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ;  $\text{AgVO}_3$ ;  $\text{Ag}_3\text{V}_2\text{O}_7$ , ce dernier à la limite de la congruence avec domaine de cristallisation très étroit, et  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  qui subit une transition vers  $480^\circ$ . La thermolyse limite le domaine accessible à 70  $\text{Ag}_2\text{O}$  %. Ces composés sont bien différenciés par spectre Debye-Scherrer. Le solidus détecte une transformation cristalline pour  $\text{AgVO}_3$ , à  $420^\circ$ . Les espèces cristallines ainsi rencontrées sont retrouvées par réaction entre les deux oxydes solides. Les trois composés les moins riches en  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont obtenus, de plus, par cristallisation en milieu aqueux liquide; mais  $\text{AgVO}_3$  apparaît sous une variété cristalline différente de celles obtenues par fusion ou par l'état solide.  $\text{AgVO}_3$  est donc trimorphe.

L'analyse thermique, effectuée sous courant d'oxygène pour éviter la formation de « bronzes » qui perturberait le système, utilise les courbes d'échauffement des mixtes cristallisés après fusion. Elles permettent d'établir, d'une manière précise, le diagramme d'équilibres entre liquides et solides, depuis  $\text{V}_2\text{O}_5$  jusqu'à 70  $\text{Ag}_2\text{O}$  moles % (*figure*); au-delà, la thermolyse de  $\text{AgO}$  se manifeste. Suivant les cas, on utilise ou non l'analyse thermique différentielle. Cinq paliers d'invariance sont obtenus; ils correspondent à quatre eutectiques et à un péritectique limite :

	Eutectiques.				Péritectique.
Température ( $^\circ$ )...	664 (A)	552 (B)	474 (C)	386 (D)	392 (T)
Moles $\text{Ag}_2\text{O}$ (%)...	6,2	23,3	48,5	63	66,6

Cinq composés cristallisés mixtes sont manifestés. Ils correspondent à l'union des deux oxydes  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans les rapports, en moles, 1/7, 1/2, 1/1, 2/1 et 3/1. L'étendue des domaines de cristallisation, très limitée pour l'avant-dernier, et la température de fusion — accessible pour les quatre premiers — sont très différentes de l'un à l'autre. Cette température s'abaisse à mesure que le titre en  $\text{Ag}_2\text{O}$  augmente, de  $732^\circ$  (composé 1/7) à  $392^\circ$  (composé 2/1). L'échelonnement des températures de fusion est assez remarquable. L'addition d'oxyde d'argent à  $\text{V}_2\text{O}_5$  abaisse très faiblement le point de fusion de ce dernier; mais la température de fusion commençante se relève aussitôt brutalement, de 664 à  $732^\circ$ , pour une addition de 5 moles  $\text{Ag}_2\text{O}$  seulement, puis retombe, brutalement aussi, à  $552^\circ$ .

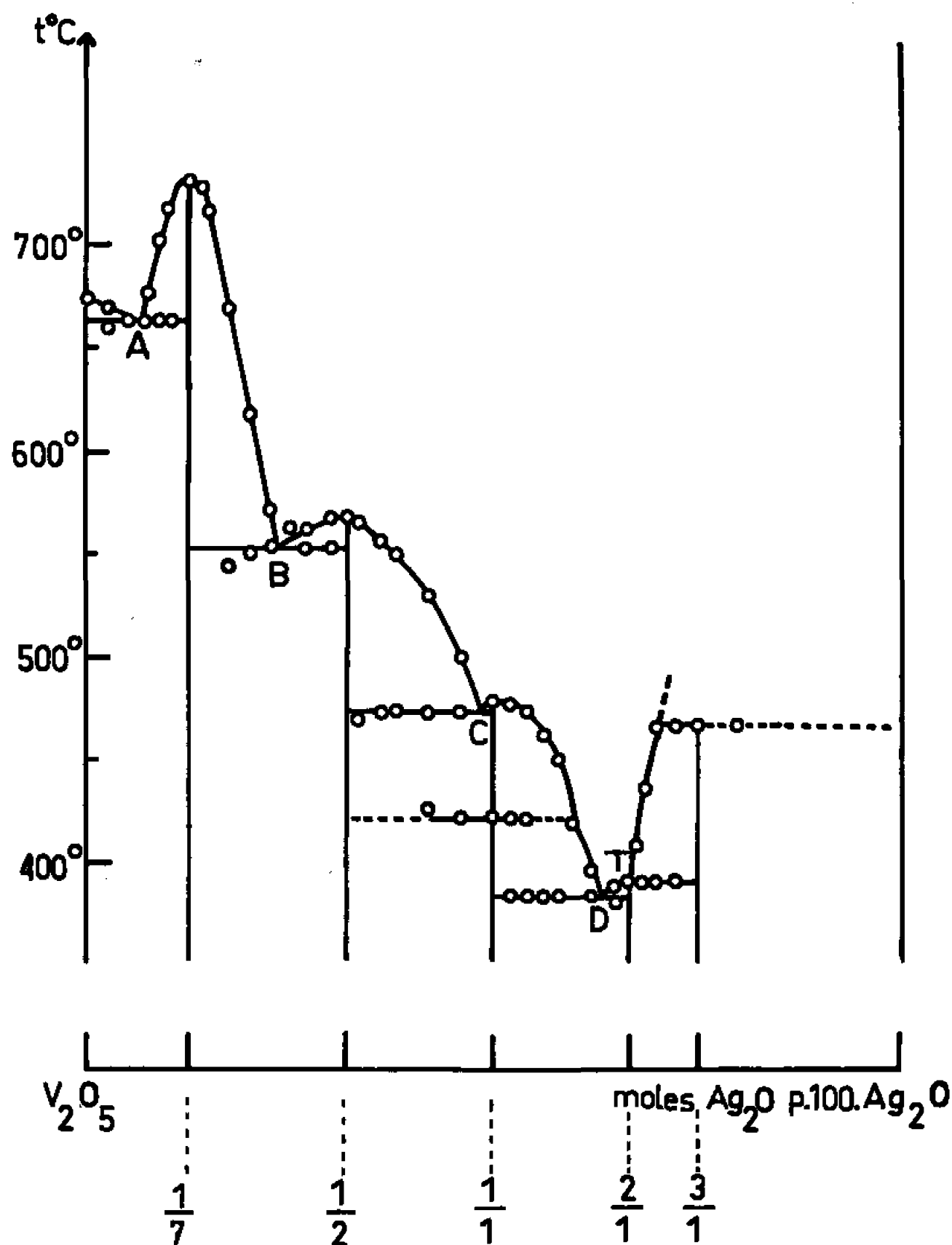
Le composé équimoléculaire  $\text{AgVO}_3$  présente une transformation allotropique réversible, sans retard, marqué par un bon palier de température, à  $422^\circ$ . La phase « haute température » se conserve métastable par trempe; elle se transforme par recuit.

Tout mélange solide des deux oxydes donne un effet thermique important vers  $370^\circ$ , correspondant au déclenchement de la réaction. Cet effet



augmente tout d'abord avec le titre en  $\text{Ag}_2\text{O}$ , jusque vers 50 moles %, puis s'atténue fortement vers 67 moles %. Trois des composés ainsi obtenus correspondent à des sels connus, préparés par cristallisation des solutions aqueuses, respectivement : 1/1, 2/1 et 3/1.

Le composé  $\text{AgV}_7\text{O}_{18}$  (1/7) correspond à un rapport V/O inconnu jusqu'alors parmi les divers anions vanadates. Il avoisine un rapport signalé pour d'autres systèmes au vanadium, avec  $\text{Na}_2\text{O}$  notamment <sup>(1)</sup>.



Cela incite à penser qu'il s'agit de composés d'insertion. La différenciation des cations  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Na}^+$  pouvant expliquer les divergences rencontrées pour la composition de ces composés très « acides ».

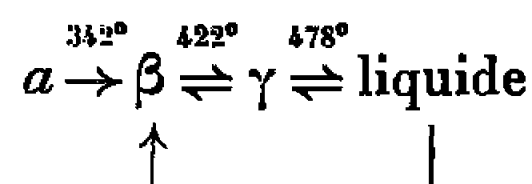
Les cinq composés détectés par analyse thermique ont été obtenus aussi, au cours de ce travail, par réaction entre les deux oxydes solides, de 400 à 500° suivant que le mélange mis en jeu s'enrichit en  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Une durée de chauffe suffisante est nécessaire pour avoir une réaction complète, 24 h au plus.

Le composé  $\text{AgVO}_3$  est un précipité jaune microcristallin si l'on opère par conversion en solution aqueuse, entre  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  et  $\text{AgNO}_3$ , comme l'a fait Malaprade <sup>(2)</sup>. Il nous a donné un spectre Debye-Scherrer particulier, différent de celui fourni par le même composé obtenu par voie fondue ou par voie solide. Cette variété se transforme en la forme « basse



AgV <sub>7</sub> O <sub>18</sub>		Ag <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>11</sub>		AgVO <sub>3</sub>						Ag <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Ag <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	
d.	I.	d.	I.	α.		β.		γ.		d.	I.	d.	I.
7,16	f	7,46	m	7,07	TF	8,62	f	5,11	m	4,76	f	4,58	F
4,69	f	3,74	m	3,46	TF	4,38	f	3,54	f	3,50	m	4,38	tf
3,81	tf	3,69	f	2,91	TF	3,86	m	3,22	m	3,16	tf	4,27	tf
3,45	tf	3,41	m	2,84	F	3,45	tf	3,13	F	3,00	tf	3,54	tf
3,42	tf	3,06	F	2,69	F	3,24	f	2,92	F	2,95	tf	2,88	TF
3,34	TF	2,99	F	2,53	tf	3,10	TF	2,91	tf	2,81	TF	2,79	tf
3,31	tf	2,90	TF	2,49	F	3,03	f	2,82	m	2,73	TF	2,75	TF
3,17	TF	2,76	F	2,47	F	2,96	F	2,76	F	2,61	tf	2,61	f
3,03	F	2,65	f	2,24	m	2,70	TF	2,69	TF	2,37	tf	2,54	F
2,89	F	2,46	f	2,14	f	2,66	m	2,65	tf	2,15	F	2,48	F
2,86	m	2,32	m	2,06	f	2,58	m	2,54	tf	1,96	m	2,30	F
2,70	TF	1,86	tf	1,98	m	2,54	m	2,43	f	1,80	tf	2,23	tf
2,60	tf	1,78	m	1,77	F	2,28	f	2,37	tf	1,75	tf	2,18	m
2,57	tf	1,71	tf	1,58	f	2,25	m	2,23	tf	1,60	m	2,15	m
2,42	f	1,67	f	1,55	tf	2,08	tf	2,21	tf	1,58	m	1,92	tf
2,35	tf	1,60	tf	1,52	m	2,03	m	1,82	tf	1,48	f	1,87	tf
2,31	tf	1,53	f	1,45	m	1,97	tf	1,78	tf	1,44	f	1,78	F
2,15	tf	1,47	tf			1,77	TF	1,72	tf			1,76	F
2,11	tf					1,70	m	1,70	tf			1,68	F
2,02	tf					1,66	tf					1,68	F
1,96	m					1,63	m					1,65	m
1,85	tf					1,61	f					1,62	tf
1,79	F					1,58	f					1,54	m
1,67	tf					1,52	m					1,49	f
1,54	f					1,48	tf					1,48	f
1,52	tf					1,47	tf					1,44	tf
1,51	tf					1,46	m						

température » signalée plus haut, par échauffement, à 342°. AgVO<sub>3</sub> est donc trimorphe; ses transformations que nous avons observées correspondent au schéma :



Le tableau rassemble les données des spectres Debye-Scherrer pour les sept espèces cristallines rencontrées ici. Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> a été obtenu antérieurement par oxydation directe d'une phase « bronze » à 500°<sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) OZOROV, *Kristallografiya*, 4, 1959, p. 201.

(2) MALAPRADE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 765.

(3) A. DESCHANVRES et R. RAVEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3553.



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un complexe basique à comportement inhabituel dans le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ . Note (\*) de MM. ANDRÉ CURÉTIEN et MICHEL LELONG, présentée par M. Georges Chaudron.*

La détermination des équilibres entre phases solutions et solides établit l'existence d'un composé défini qui apparaît comme un complexe entre l'orthovanadate trisodique et la soude tétrahydratée; sa composition peut être représentée par la formule  $\text{Na}_3\text{VO}_4, 1/4 \text{ NaOH}, 12 \text{ H}_2\text{O}$ . Ce complexe est identifié par son spectre de poudre. Il est à solubilité congruente de  $30,5$  à  $520,9$ . Une tensiométrie montre que ce complexe perd son individualité avec le départ de la première molécule d'eau. Il peut coexister comme phase solide avec l'heptahydrate  $\text{Na}_3\text{VO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ , en donnant deux solutions doublement saturées, de  $380,5$  à  $590,5$ .

L'étude des équilibres entre solutions aqueuses et solides pour les phosphates, les arsénates et les vanadates de sodium a conduit à envisager l'existence d'une phase cristalline de composition variable, considérée comme une combinaison hydratée du sel orthotrisodique et de soude, dont le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{X}_2\text{O}_5$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$  ou  $\text{V}$ ), supérieur à 3, peut atteindre 3,25. Cette phase a été dénommée « sel  $\psi$  » <sup>(1)</sup>.

Des travaux ultérieurs ont contesté cette manière de voir pour le phosphate et surtout l'arséniate <sup>(2)</sup>. Nous sommes en mesure d'étendre cette conclusion au vanadate, en précisant les raisons qui marquent l'individualité de ce corps.

Un ensemble de travaux — mesures de solubilité, étude des phases solides par diffraction X et tensiométrie — nous amène à distinguer un « complexe » de composition fixe  $\text{Na}_3\text{VO}_4, 1/4 \text{ NaOH}, 12 \text{ H}_2\text{O}$ , très différent de l'orthovanadate trisodique signalé, avant ce travail, sous deux degrés d'hydratation  $\text{Na}_3\text{VO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_3\text{VO}_4, 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ , qui sont bien identifiés ici. Le sel  $\psi$  de Menzel s'identifie certainement avec ce complexe. Ce dernier a une courbe de cristallisation isotherme bien déterminée : nous l'avons tracée à  $0-20-40-55^\circ\text{C}$ . A chacune de ces températures, la convergence des droites solutions saturées- « restes » est aussi bonne que pour toute autre phase solide rencontrée dans le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ .

Le complexe ainsi identifié est à solubilité congruente de  $30,5$  environ à  $520,9$ .

Au-dessous de  $380,5$ , la branche de cristallisation de ce sel se raccorde, d'une part à celle de l'orthovanadate trisodique heptahydraté, d'autre part à celle du divanadate  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7, 18 \text{ H}_2\text{O}$ . Au-dessus de  $380,5$ , la branche de cristallisation du complexe est coupée par celle de l'heptahydrate  $\text{Na}_3\text{VO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$  (*figure*). Il existe donc deux solutions « constantes », isothermes et isophases; leurs compositions sont d'autant plus voisines que la température s'élève. Elles peuvent être très différentes, à  $40^\circ$  par exemple :

Point A :  $0,795 \text{ V}_2\text{O}_5 \text{ g } \%$ ;  $19,3 \text{ Na}_2\text{O g } \%$ ;

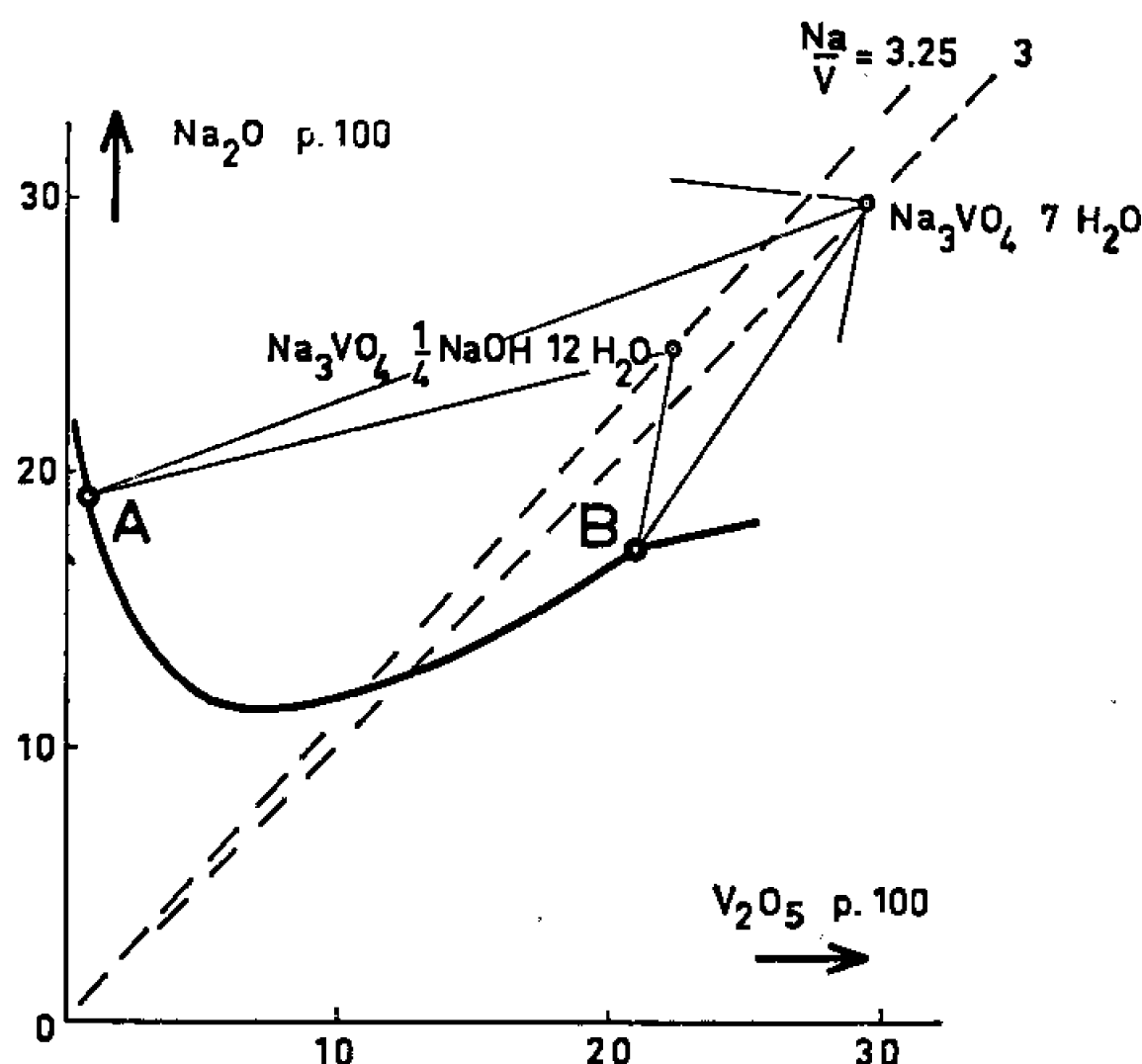
Point B :  $20,8$  »  $17,3$  » .



Le complexe basique disparaît comme phase solide, dans ce système, à 59°5 environ.

Une étude par tensiométrie isotherme de ce sel, à 30 et 20°, s'accorde avec les spectres Debye et Scherrer des produits correspondants aux paliers de composition pour établir la formation successive de quatre hydrates de l'orthovanadate trisodique simple, respectivement à 10-7-2,5-0,5 H<sub>2</sub>O.

Le départ d'une molécule d'eau suffit pour que le sel perde son individualité et se comporte comme le décahydrate trisodique simple additionné de soude hydratée à raison de 4 H<sub>2</sub>O par molécule, soit un ensemble Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 10 H<sub>2</sub>O + 1/4 [NaOH, 4 H<sub>2</sub>O].



Avant ce travail, on ne connaissait que deux exemples de systèmes aqueux avec deux équilibres, isothermes et isophases.

L'un est présenté par le diagramme pression-concentration du système NaCl-H<sub>2</sub>O; deux solutions existent, à 25°C, en équilibre avec le chlorure de sodium anhydre et son dihydrate <sup>(3)</sup>. L'autre est celui de la carnallite qui donne deux solutions doublement saturées dans le système ternaire KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, entre 151°5 et 167°5; ce sel double coexiste avec le chlorure de potassium <sup>(4)</sup>.

Voici la position des raies principales (en Å) du diagramme de poudre du sel complexe basique :

6,04 f; 5,50 F; 4,37 FF; 4,04 m; 3,48 f; 3,36 m; 3,20 f; 3,06 FF; 3,00 f; 2,93 m; 2,90 F; 2,83 F; 2,74 FF; 2,63 F; 2,49 F; 2,39 f; 2,36 F; 2,14 m; 2,00 F.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) H. MENZEL et G. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 272, 1953, p. 81.

(2) H. GUÉRIN et P. MATTRAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 323.

(3) L. H. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3769.

(4) VAN'T HOFF, *Z. Physik Chem.*, 30, 1899, p. 64.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des sels de tributylétain. Étude par spectroscopie infrarouge.* Note (\*) de Mlle MICHÈLE VILAREM et M. JEAN-CLAUDE MAIRE, présentée par M. Jean Lecomte.

La structure des sels de trialkylétain est encore controversée. Des arguments peuvent être trouvés en faveur d'une structure ionique d'une structure comportant un atome d'étain au degré de coordinence 5, ou d'une structure covalente normale. Nous avons préparé une série d'halogénoacétates de tributylétain, et l'étude des spectres infrarouges a montré que leur structure est covalente.

PARTIE PRÉPARATIVE. — L'acétate de tributylétain a été préparé par G. J. M. Van der Kerk et J. L. A. Luitjen <sup>(1)</sup> en partant de l'oxyde de tributylétain et de l'acide acétique. Nous avons préparé par une méthode analogue les différents chloro- et fluoroacétates de tributylétain en partant de l'acide halogénoacétique correspondant.

Ces synthèses se font avec de bons rendements et conduisent à des dérivés de pureté acceptable comme le montrent les résultats des analyses rassemblés dans le tableau I. Dans ce tableau, les différents produits sont numérotés de I à VII, et ce mode de désignation sera utilisé par la suite.

TABLEAU I.

Dérivé.	Rdt (%).	C (%)		H (%)	
		théor.	obs.	théor.	obs.
Bu <sub>3</sub> Sn OCOCH <sub>3</sub> .....	I 98	48,13	48,04	8,53	8,33
Bu <sub>3</sub> Sn OCOCH <sub>2</sub> Cl.....	II 90,74	43,80	44,04	7,56	7,34
Bu <sub>3</sub> Sn OCOCHCl <sub>2</sub> .....	III 91,62	40,19	40,33	6,69	6,80
Bu <sub>3</sub> Sn OCOCCl <sub>3</sub> .....	IV 95,25	37,12	37,40	5,96	6,08
Bu <sub>3</sub> Sn OCOCH <sub>2</sub> F.....	V 89,45	45,77	45,78	7,90	8,15
Bu <sub>3</sub> Sn OCOCHF <sub>2</sub> .....	VI 94,02	43,63	43,90	7,27	7,42
Bu <sub>3</sub> Sn OCOCF <sub>3</sub> .....	VII 96,27	41,68	41,67	6,69	6,55

ÉTUDE DES SPECTRES INFRAROUGES. — *Bandes Sn-C.* — Dans le domaine des basses fréquences, les spectres ont été réalisés sur un spectrographe Perkin-Elmer 125, en phase solide : nujol ou KBr (concentration : 200 mg de KBr, 1,6 à 2 mg de produit).

Les résultats font l'objet du tableau II, où l'on a fait figurer à titre de comparaison les valeurs relatives au spectre de l'oxyde de tributylétain (T. B. T. O.).

On observe, dans tous les cas, deux bandes d'intensités à peu près constantes, correspondant aux vibrations de valence Sn-C symétrique ( $\nu_s$ ) et antisymétrique ( $\nu_a$ ), qui sont actives toutes deux.

TABLEAU II.

T. B. T. O.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Attribution.
504.....	488	512	515	490	510	516	510	$\nu_s$
592.....	610	600	604	605	610	596	592	$\nu_a$



*Bandes de vibration de valence du groupe —COO—.* — Pour étudier ces bandes, on a enregistré les spectres des produits en solution dans  $\text{CCl}_4$ , en cuve scellée, sur un spectrographe Perkin-Elmer 125. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Attribution.
1645	1652	1678	—	1636	1686	—	—
—	1677	1698	1706	1694	1703	1720	$\nu_a$
1300	1339	1331	1305	1375	1403	1403	$\nu_s$

On observe dans tous les cas deux bandes principales qui sont à attribuer à la vibration de valence antisymétrique  $\nu_a$  et à la vibration symétrique  $\nu_s$  du groupe —COO—. On peut faire deux remarques :

*A. Position des bandes.* — Si l'on prend comme référence la position des bandes dans le spectre de l'acétate, on observe pour les bandes correspondantes des spectres des halogénoacétates, un déplacement  $\delta$  par rapport à cette référence, vers les hautes fréquences, qui dépend de plusieurs facteurs :

$\delta$  augmente régulièrement avec l'effet inductif du substituant en  $\alpha$  de  $\text{C}=\text{O}$ , c'est-à-dire que  $\delta$  augmente lorsqu'on introduit en  $\alpha$  du carbonyle des groupements électron-attracteurs.

Par contre, cette croissance de  $\delta$  est contrariée par l'effet de masse, dû à la présence de groupements lourds en  $\alpha$  de  $\text{C}=\text{O}$ . Cet effet de masse agit différemment suivant le mode de vibration de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ .

Dans le cas de la vibration antisymétrique  $\nu_a$ , l'effet de masse est peu important, et pratiquement, seul l'effet inductif intervient, ce qui explique que la fréquence augmente régulièrement lorsqu'on passe de II à IV et de V à VII.

Pour la vibration symétrique  $\nu_s$ , l'effet de masse joue un rôle plus important, il y a donc concurrence avec l'effet inductif, et l'on observe des variations de  $\delta$  apparemment anormales suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets l'emporte.

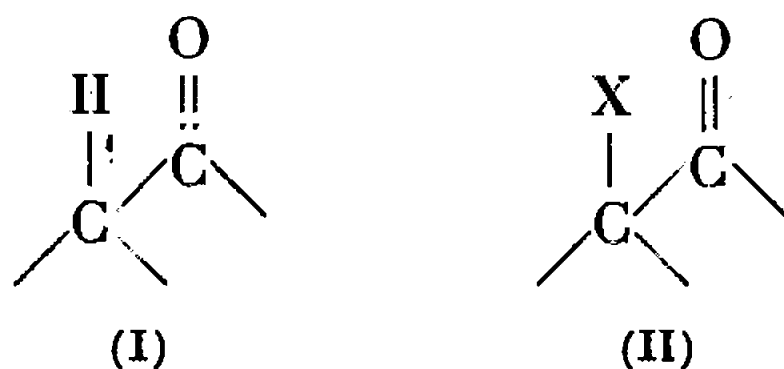
Pour les fluoroacétates, où les atomes de fluor sont légers et fortement électron-attracteurs, l'effet inductif l'emporte et  $\nu_s$  augmente quand on passe de V à VII.

Pour les chloroacétates, l'effet de masse est trop important, et quand on passe de II à IV,  $\nu_s$  décroît.

*B. Dédoublément des bandes.* — Pour certains halogénoacétates, on observe un dédoublement des bandes  $\text{C}=\text{O}$ . Ce dédoublement n'apparaît pas pour l'acétate, le trichloroacétate et le trifluoroacétate, c'est-à-dire pour les dérivés présentant en  $\alpha$  de  $\text{C}=\text{O}$  une symétrie de rotation. On peut alors l'expliquer dans les autres cas par une isomérisation de rotation.



En effet, on peut concevoir dans le cas des mono et des dihalogénoacétates, des isomères de rotation suivant que la liaison  $C_{sp^2}$  est éclipsée par une liaison C—H (I) ou par une liaison C—X (II).

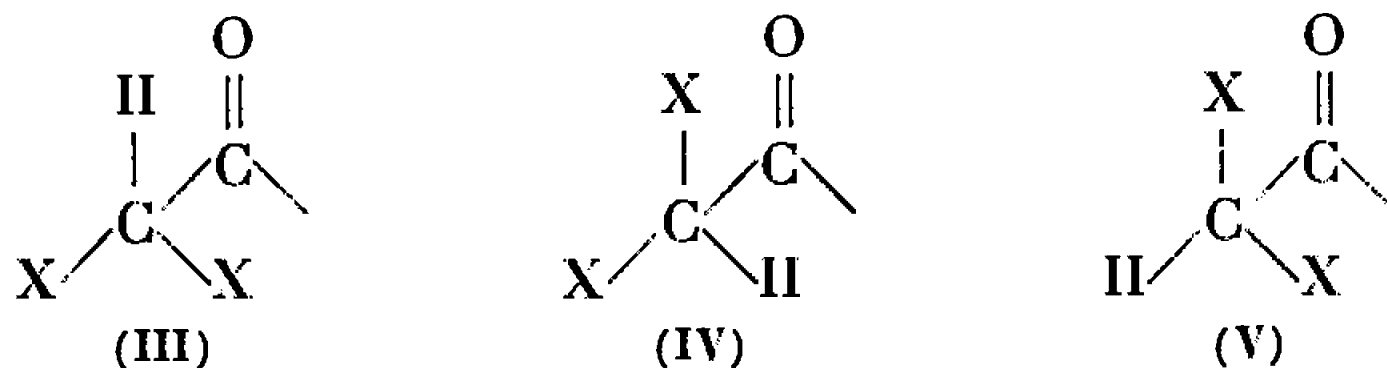


Les formes du type (I) sont défavorisées par l'effet stérique du groupe porté par le carbone du carbonyle. Les formes (II) sont défavorisées par la répulsion électrostatique Cl, O. Du point de vue de l'effet inductif exercé par l'atome d'halogène sur le carbonyle, ces formes sont équivalentes. Par contre, l'effet de champ est intense et tend à rendre à la liaison C=O son caractère de double liaison dans les formes (II), alors qu'il est faible et tendrait au contraire à polariser la liaison C=O dans les formes (I).

*Cas des monohalogénoacétates :* La forme (II), où Cl est en position *cis* par rapport à C=O, correspond à une bande dont la fréquence est plus élevée que celle de la bande observée pour l'acétate. Cette forme étant favorisée stériquement, elle donne lieu à la bande la plus intense.

La fréquence correspondant à la forme gauche (I) résulte de l'effet inductif de X, mais aussi d'un effet de champ inverse du précédent, ce qui fait que la fréquence observée est peu différente de celle de l'acétate 1652 (Cl) et 1636 (F).

*Cas des dihalogénoacétates :* On peut envisager trois formes : III, IV, V, mais en fait il est visible que IV et V sont quasi-équivalentes du point de vue effet de champ.



On observe deux bandes, et dans ce cas, la bande de plus haute fréquence est un peu moins intense. Ceci n'est pas en contradiction avec l'attribution de la fréquence la plus grande aux deux formes *cis*, car, dans ce cas, la polarité de la liaison C=O elle-même est plus faible que dans la forme gauche, ce qui fait que la différence d'intensité ne reflète pas la stabilité relative des différents isomères.

Le deuxième atome d'halogène provoque un déplacement moindre que l'introduction du premier, ce qui est normal si ce déplacement est principalement dû à l'effet de champ.



*Cas des trihalogénoacétates* : Il n'y a évidemment plus qu'une seule bande. Quand on passe du dérivé dihalogéné au dérivé trihalogéné, l'effet de champ dû au troisième halogène s'oppose à celui des deux premiers. Or, on observe encore une augmentation de fréquence qui doit être attribuée à l'effet inductif croissant dans l'ordre  $\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{CHX}_2$ ,  $\text{CX}_3$ .

*En conclusion, nous attribuerons le dédoublement des bandes  $\text{C}=\text{O}$  à une isomérisation de rotation.*

STRUCTURE DES ACÉTATES DE TRIBUTYLÉTAIN. — La structure des carboxylates de di- et triméthylétain <sup>(2)</sup>, composés assez analogues à ceux que nous étudions, était assez controversée.

L'étude précédente permet de tirer quelques conclusions relatives à la structure des esters étudiés.

Tout d'abord, la structure ionique proposée par Freeman <sup>[(2), (3)]</sup>, comportant un cation  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ , est à rejeter, puisque dans ce cas, la vibration de valence symétrique  $\text{C}-\text{Sn}$  serait inactive; or, elle apparaît dans tous nos spectres.

D'autre part, la structure proposée par Beattle et Gilson <sup>(4)</sup> et par Janssen et Van der Kerk <sup>(5)</sup>, comportant un atome d'étain au degré de coordinence 5 ne convient pas non plus, puisque dans une telle structure polymère, les deux liaisons  $\text{C}-\text{O}$  du groupement carboxylate deviennent identiques, et il n'est plus possible alors d'envisager une quelconque isomérisation de rotation pour le radical situé en  $\alpha$  de  $\text{C}=\text{O}$ . Or, les spectres obtenus prouvent catégoriquement l'existence de cette isomérisation.

*Les halogénoacétates de tributylétain ont donc une structure covalente.*

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS FONGICIDES. — Différents tests effectués dans les laboratoires de la Société Piru ont montré que ces sels de tributylétain ont des propriétés fongicides et fongistatiques excellentes quoique peu supérieures à celles de l'oxyde de tributylétain.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(1) G. J. M. VAN DER KERK et J. L. A. LUITJEN, *J. Appl. Chem.*, 6, 1956, p. 49-55.

(2) J. P. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5954.

(3) R. OKAWARA, D. E. WEBSTER et E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3287.

(4) I. R. BEATTLE et T. GILSON, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2585.

(5) M. J. JANSSEN, J. G. A. LUITJEN et G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim.*, 1963, p. 60.

(Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie MPC IV  
et Centre Technique de Spectrographie infrarouge,  
Faculté des Sciences, Saint-Jérôme,  
traverse de la Barasse, Marseille, Bouches-du-Rhône.)



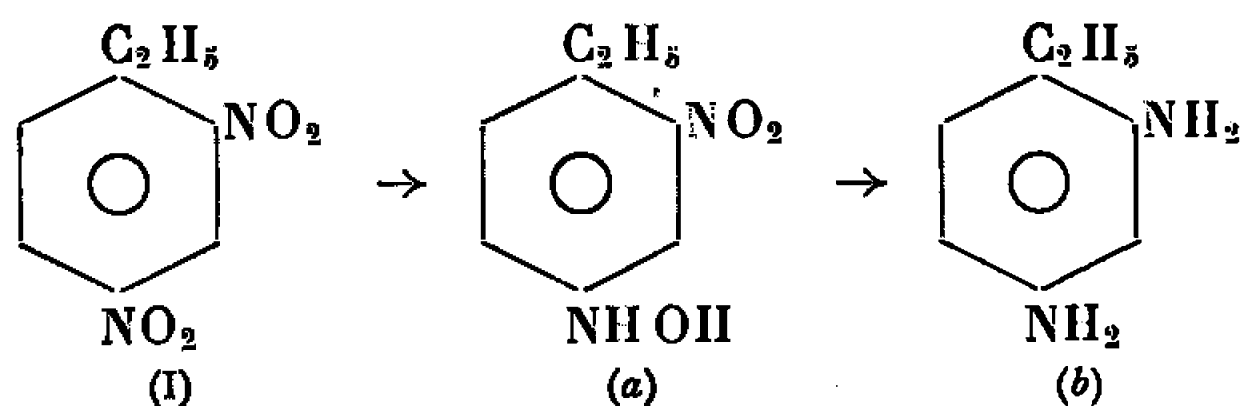
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction sélective, à potentiel contrôlé, de quelques dinitrobenzènes substitués par un groupement alcoyle.* Note (\*) de M. ANDRÉ TALLEC et M<sup>lle</sup> MARIE-JOSÉ GUEGUEN, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre d'une étude systématique de la réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, en milieu acide et sur cathode de mercure, des dinitrobenzènes substitués, nous avons déjà signalé la possibilité de réduire sélectivement les deux groupements nitrés du dinitro-2.4 toluène <sup>(1)</sup> et du dinitro-3.5 toluène <sup>(2)</sup>. La méthode a pu être étendue à d'autres dinitrobenzènes substitués par un groupement alcoyle.

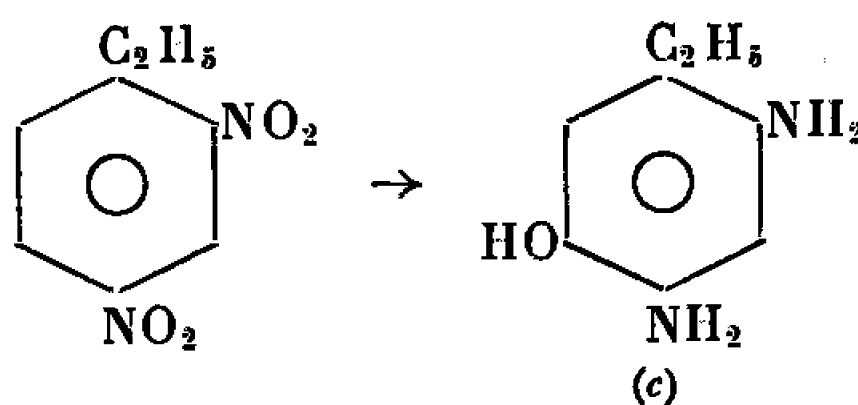
1. RÉDUCTION DU DINITRO-2.4 ÉTHYLBENZÈNE. — Comme pour le dinitrotoluène correspondant <sup>(1)</sup>, c'est le groupement nitré situé en para du radical —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> qui subit la première réduction; l'hydroxylamine obtenue ne peut alors subir la transposition de Gattermann.

On obtient :

— à froid :

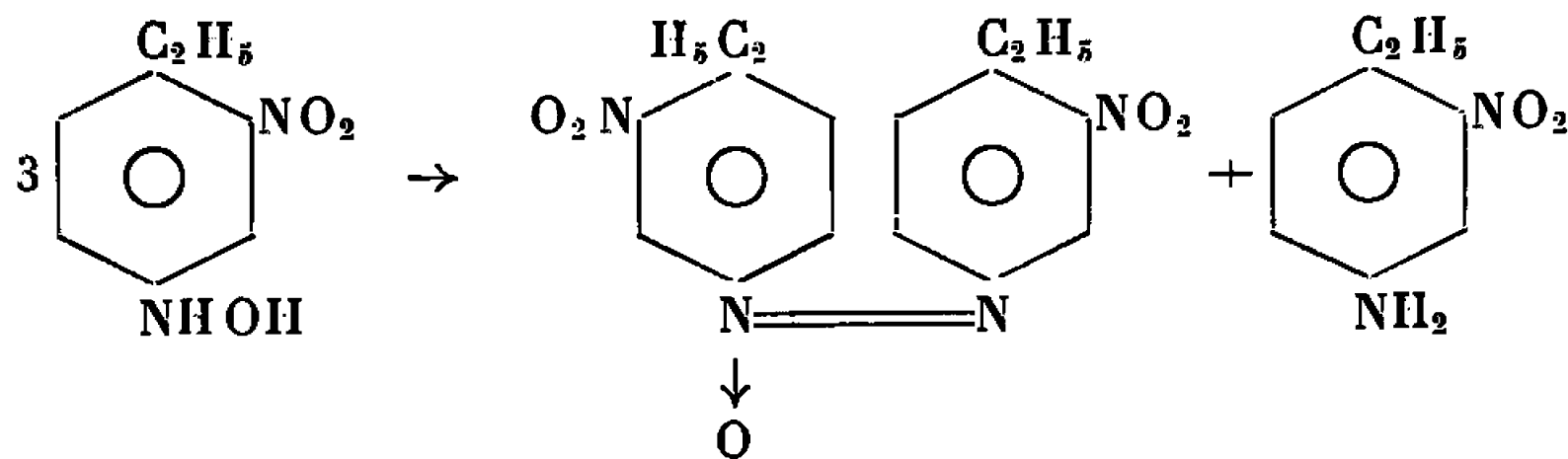


— à chaud :



a. Nitro - 2 hydroxylamino - 4 éthylbenzène : électrolyte - support : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> N-éthanol (1 - 3); température : 20°C; potentiel de cathode E (E. C. S.) = — 70 mV.

Cette hydroxylamine se dismute très facilement selon



Le dinitro-3.3' diéthyl-4.4' azoxybenzène C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, recristallisé dans l'éthanol, fond à 106°C.

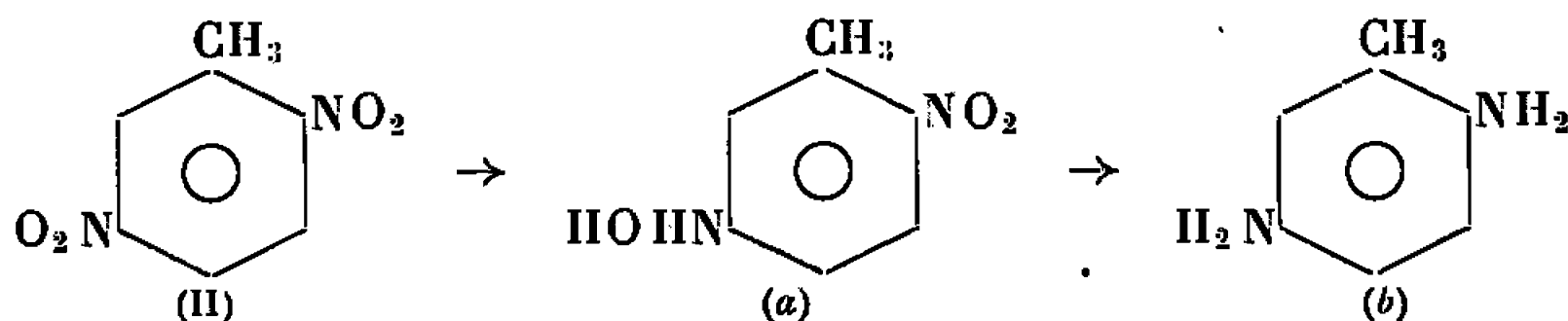
Le nitro-2 amino-4 éthylbenzène a été caractérisé par son dérivé acétylé F 112°C <sup>(3)</sup>.



*b. Diamino - 2.4 éthylbenzène* :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N - éthanol (1-1);  $20^\circ\text{C}$ ;  $E(\text{E. C. S.}) = -1 \text{ V}$ . Cette diamine a été caractérisée par son dérivé dibenzoylé  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $F 228^\circ\text{C}$  après recristallisation dans l'acide acétique.

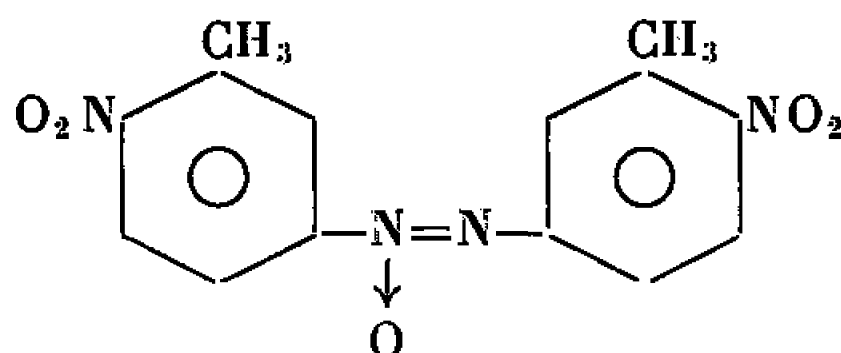
*c. Diamino-2.4 hydroxy-5 éthylbenzène* :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N-éthanol (1-1);  $80^\circ\text{C}$ ;  $E(\text{E. C. S.}) = -500 \text{ mV}$ . Il a été caractérisé par son dérivé tribenzoylé  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $F 238^\circ\text{C}$  après recristallisation dans l'éthanol.

2. RÉDUCTION DU DINITRO-2.5 TOLUÈNE. — Le schéma de réduction est le suivant :



On obtient :

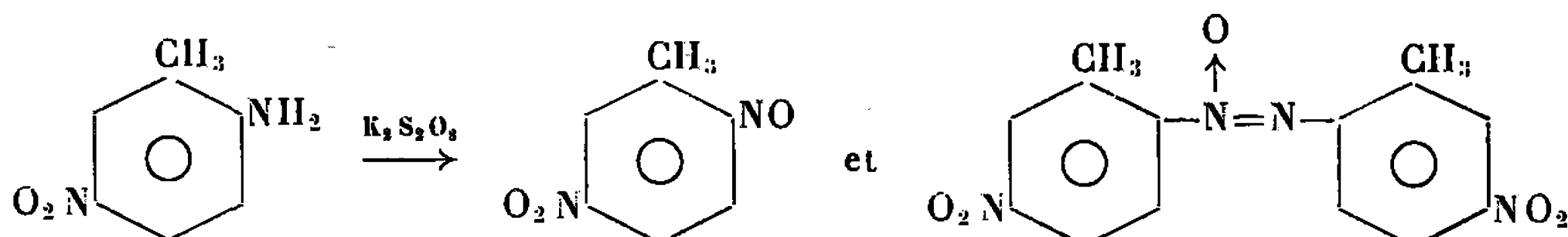
*a. Nitro-2 hydroxylamino-5 toluène* :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N-éthanol (1-1);  $20^\circ\text{C}$ ;  $E(\text{E. C. S.}) = -100 \text{ mV}$ . La dismutation très facile de cette hydroxylamine donne directement dans la cellule d'électrolyse le diméthyl-3.3' dinitro-4.4' azoxybenzène  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$  qui recristallisé dans l'éthanol fond à  $174^\circ\text{C}$ .



L'hydroxylamine (a) ne subit pas la transposition de Gattermann, la position para de  $-\text{NHOH}$  étant occupée.

*b. Diamino - 2.5 toluène* :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N - éthanol (1-1);  $20^\circ\text{C}$ ;  $E(\text{E. C. S.}) = -450 \text{ mV}$ . Cette diamine s'obtient à l'état de sulfate ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ ) qu'on recristallise dans l'eau et qui fond, avec décomposition, au-delà de  $250^\circ\text{C}$ .

La structure de l'hydroxylamine (a) est prouvée par l'expérience suivante : l'oxydation de l'amino-2 nitro-5 toluène par le persulfate de potassium donne essentiellement le nitroso-2 nitro-5 toluène qu'on sépare par entraînement à la vapeur d'eau (<sup>4</sup>). Le résidu est alors recristallisé dans le benzène ou l'acide acétique : on obtient un composé qui fond à  $188^\circ\text{C}$  et dont l'analyse montre qu'il s'agit d'un isomère de l'azoxy cité en (a) :

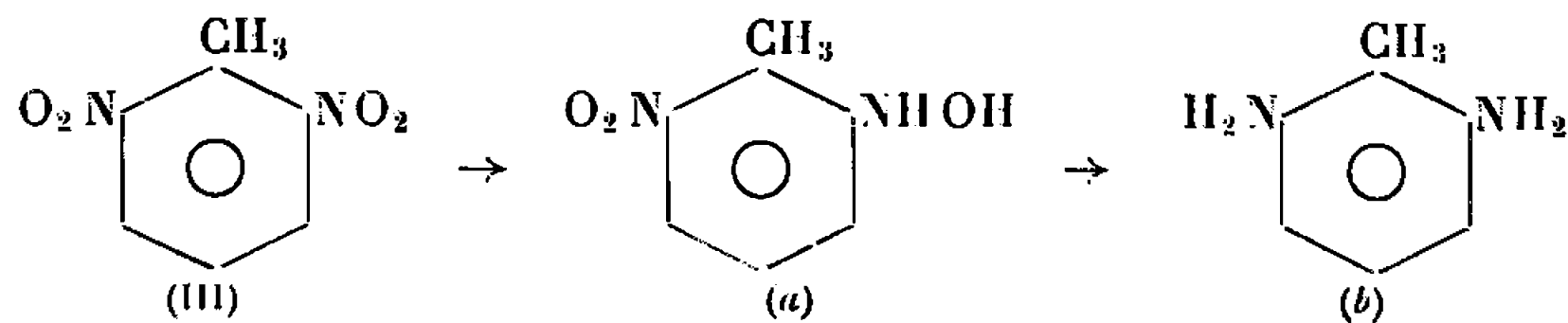




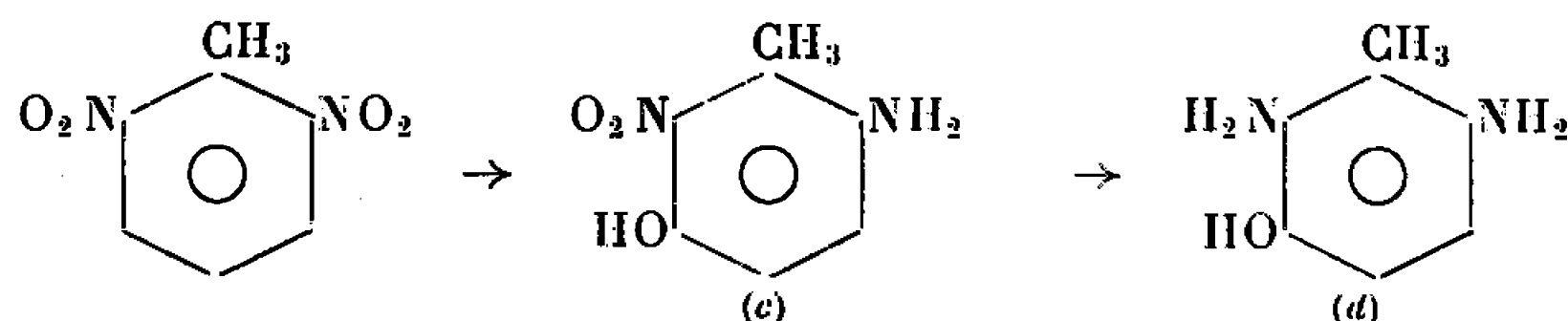
C'est le diméthyl-2.2' dinitro-4.4' azoxybenzène déjà obtenu par Meisenheimer et Hesse (<sup>5</sup>). Ce composé azoxy étant différent de celui signalé en (a), c'est bien le groupement nitré situé en méta de —CH<sub>3</sub> qui est réduit le premier.

### 3. RÉDUCTION DU DINITRO-2.6 TOLUÈNE. — On obtient :

— à froid



— à chaud



*a. Nitro-2 hydroxylamino-6 toluène* : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N-éthanol (1-3); 20°C; E (E. C. S.) = — 90 mV. Cette hydroxylamine, recristallisée dans l'eau, fond à 104°C (<sup>6</sup>).

*b. Diamino-2.6 toluène* : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E.C.S.) = — 1 V. Son dérivé dibenzoylé C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fond à 264°C après recristallisation dans l'acide acétique.

*c. Nitro-2 hydroxy-3 amino-6 toluène* : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 N-éthanol (1-2); 80°C; E (E. C. S.) = + 50 mV. Recristallisé dans l'alcool, il fond à 230°C [on trouve dans la littérature, F 201°C (<sup>7</sup>)].

Son dérivé O-N-dibenzoylé, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, fond à 235°C après recristallisation dans l'acide acétique.

*d. Diamino - 2.6 hydroxy - 3 toluène* : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 N - éthanol (1-1); 80°C; E (E. C. S.) = — 250 mV. Il a été caractérisé par son dérivé O-N-N'-tribenzoylé, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, F 245°C, après recristallisation dans l'éthanol.

Signalons que l'hydroxylamine (a) conduit par chauffage dans l'acide sulfurique 5 N à un mélange de *p*-aminophénol nitré (c) et de diméthyl-2.2' dinitro-3.3' azoxybenzène [F 187°C (<sup>7</sup>)].

*N. B.* — L'étude coulométrique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> N-éthanol (1-2); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV) des composés dinitrés précédents montre l'existence d'un stade de réduction à 8 électrons correspondant aux dihydroxylamines pour les composés (I) et (III). Ce stade à 8 électrons n'existe pas pour le composé (II) dans lequel —NHOH est en para de —NO<sub>2</sub>; on sait que, dans ces conditions, le second stade de réduction est directement à 12 électrons (<sup>8</sup>).



Les dihydroxylamines n'ont cependant pu être isolées à cause de leur extrême oxydabilité.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) A. TALLEC, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3418.

(<sup>2</sup>) A. TALLEC et G. LEROYER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5138.

(<sup>3</sup>) BRADY, DAY et ALLAN, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 980.

(<sup>4</sup>) *Organic Syntheses*, 22, 1948, p. 44.

(<sup>5</sup>) MEISENHEIMER et HESSE, *Ber.*, 30, 1897, p. 2098.

(<sup>6</sup>) BRAND et STEINER, *Ber.*, 55, 1922, p. 884.

(<sup>7</sup>) BRAND et ZOLLER, *Ber.*, 40, 1907, p. 3328.

(<sup>8</sup>) A. TALLEC et D. PELTIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 400.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences,  
quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



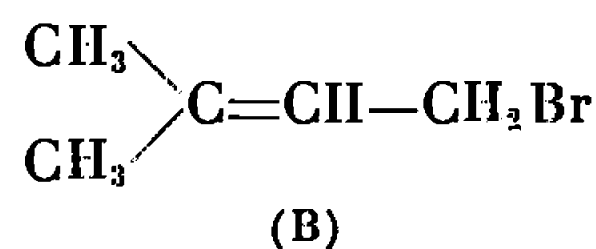
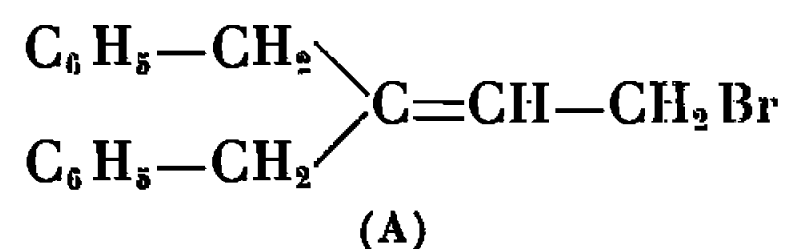
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative de l'influence des groupements benzyle et méthyle dans la transposition allylique.* Note (\*) de MM. CHARLES PRÉVOST, PHILIPPE MIGINIAC et MICHEL FRANÇOIS, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les résultats obtenus dans l'hydrolyse et l'action sur l'acétate d'argent du bromure correspondant au dibenzylvinylcarbinol peuvent s'interpréter en attribuant au groupement benzyle un effet électron-accepteur.

Les groupements benzyle et méthyle semblent avoir, dans certaines réactions, des effets directeurs opposés : c'est ainsi que l'isomérisation par les sels métalliques des époxydes  $R-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2}$  conduit surtout à un

aldéhyde lorsque  $R=-\text{CH}_3$  et à une cétone lorsque  $R=-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  (<sup>1</sup>), ce qui indiquerait que le groupement benzyle est électron-accepteur. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec le fait que l'alcool phényl-éthylque est plus difficilement transformé en halogénure que l'alcool méthylque (<sup>2</sup>).

Afin de voir si cette propriété se manifestait également dans le domaine de la transposition allylique, nous avons étudié quelques réactions du bromure (A) correspondant au dibenzylvinylcarbinol, en les comparant avec les réactions données par le bromure (B) qui dérive du diméthylvinylcarbinol. Ces deux bromures ont une constitution principalement primaire.



1. RÉACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE SUR LES BROMURES. — Envisageant tout d'abord deux réactions dont le mécanisme est sensiblement  $\text{S}_{\text{N}}1$  (hydrolyse et action sur l'acétate d'argent en milieu éther-oxyde d'éthyle), nous avons constaté que les bromures (A) et (B) conduisaient à des mélanges de composition nettement différente :

	(A) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	(B) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$		
	Dérivé primaire.	Dérivé tertiaire.	Dérivé primaire.	Dérivé tertiaire.
$\text{CH}_3\text{COOAg}/\text{Éther}$ (%).....	90	10	40	60
$\text{H}_2\text{O}$ (%).....	85	15	20	80

(Ces proportions ont été déterminées par spectrographie infrarouge, en utilisant comme références les spectres de mélanges connus des produits purs préparés par voie univoque.)

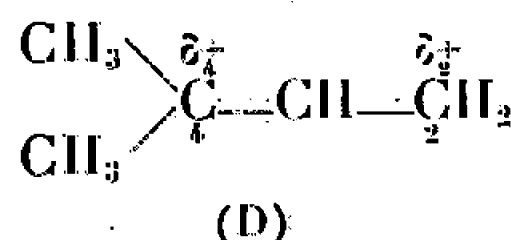
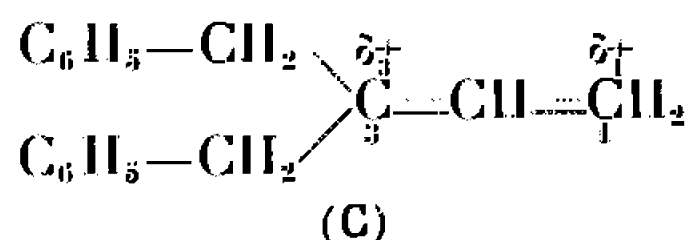


D'une façon générale, les vitesses d'attaque en 1 et en 3 d'un carbocation mésomère  $\text{>C}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$  par une particule nucléophile, et par suite, la composition du mélange obtenu, dépendent de plusieurs facteurs, entre autres :

— les polarisations et l'encombrement relatifs des atomes de carbone  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$ ;

— le pouvoir nucléophile et l'encombrement stérique de la particule opposée au carbocation.

Étant donné que dans l'ion mésomère (C) l'atome de carbone  $\text{C}_3$  n'est guère plus encombré que l'atome de carbone  $\text{C}_1$  dans l'ion mésomère (D), on peut admettre que l'empêchement stérique de combinaison n'est pas le facteur principal qui intervient dans la composition des mélanges obtenus. Dès lors il faut envisager une répartition des charges dans les ions mésomères (C) et (D) telle que  $\delta_3 < \delta_1$  et  $\delta_1 > \delta_2$ .

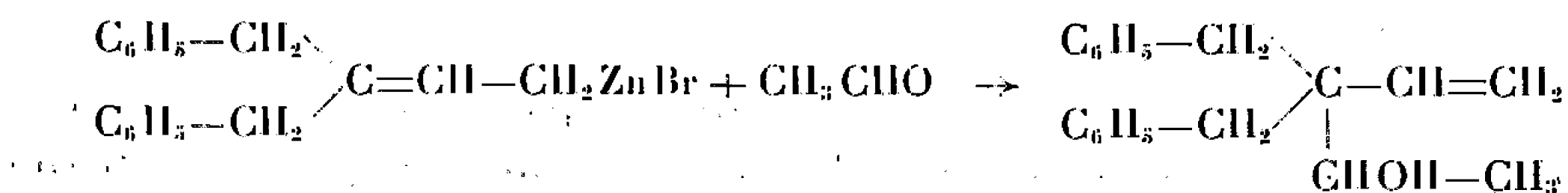


Ce résultat peut s'interpréter en supposant à nouveau que le groupement benzyle est électron-accepteur alors que le groupement méthyle est légèrement électron-donneur.

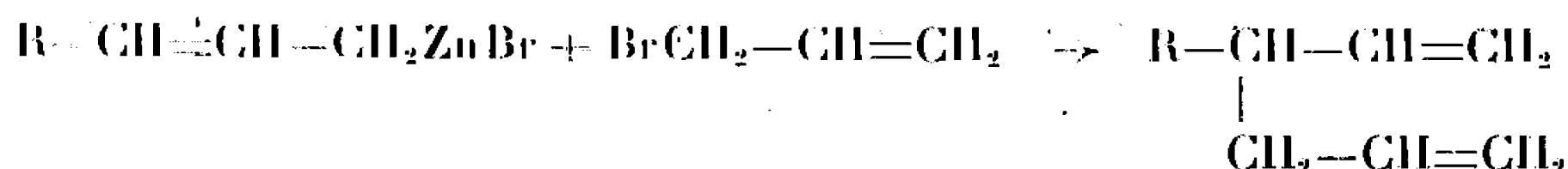
2. RÉACTIONS DE SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE SUR LES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DES BROMURES. — Il était intéressant de rechercher si les groupements benzyle et méthyle avaient également des influences différentes dans les réactions des dérivés métalliques des bromures (A) et (B).

1° *Action sur un dérivé carbonylé.* — Il est établi que les dérivés carbonylés se condensent aux organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques en donnant lieu le plus souvent à une transposition allylique totale.

La condensation de l'acétaldéhyde au zincique dérivant du bromure (A) se fait d'une façon analogue : nous avons en effet observé un retournement total de structure :

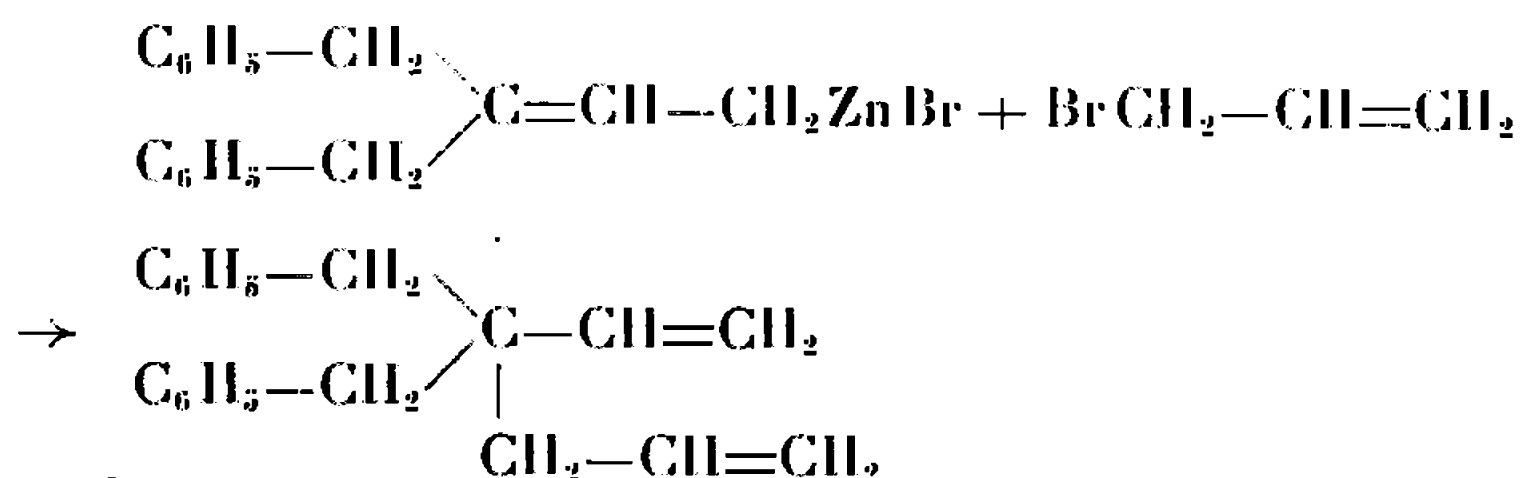


2° *Action sur le bromure d'allyle.* — Il a été précédemment montré <sup>(3)</sup> que le bromure d'allyle agissait sur un organozincique  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$  en donnant uniquement naissance à un carbure ramifié :

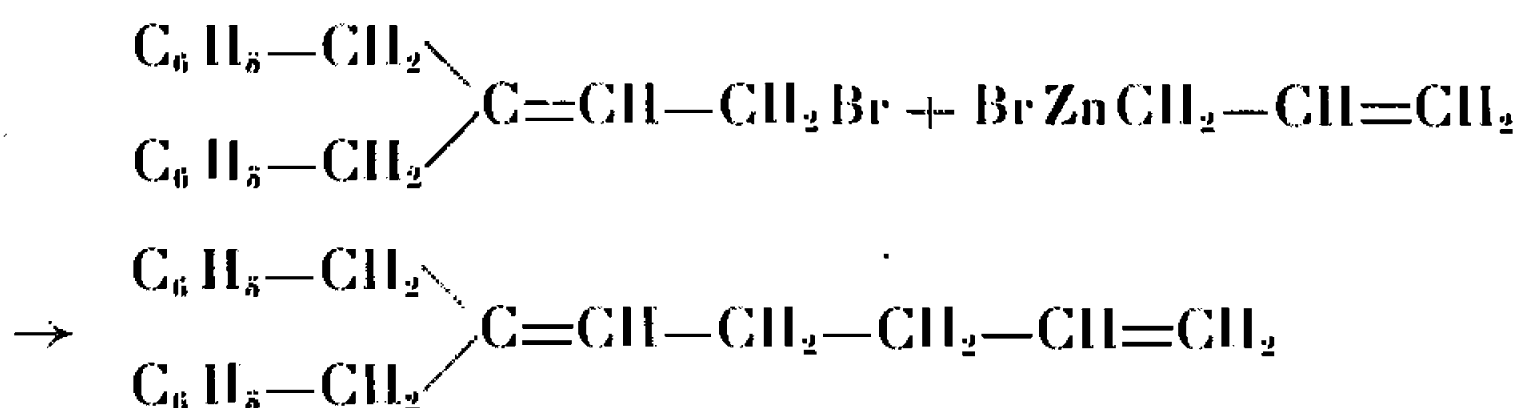




De même l'action du bromure d'allyle sur le dérivé zincique du bromure (A) nous a conduits uniquement au carbure ramifié :



Signalons à ce propos que la réaction réciproque, c'est-à-dire l'action du zincique du bromure d'allyle sur le bromure (A) se fait sans transposition, ainsi qu'il avait déjà été constaté <sup>(3)</sup> dans l'action du zincique du bromure d'allyle sur un bromure  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$  :



*En résumé*, les résultats que nous avons obtenus semblent montrer que l'influence du groupement benzyle est celle d'un groupement électron-accepteur; cette propriété intervient nettement en série allylique dans les réactions de type  $\text{S}_\text{N}1$  mais ne se manifeste en aucune façon dans les réactions des dérivés métalliques des halogénures allyliques comportant un substituant benzyle.

**PARTIE EXPÉRIMENTALE.** — *Phényl-1 benzyl-2 butène-3 ol-2* : Préparé par action du bromure de vinylmagnésium sur la dibenzylcétone. Le produit obtenu (Rdt 86 %) est souillé par 15 % de cétone de départ par suite d'une énolisation partielle sous l'influence du magnésien. L'alcool pur est obtenu en traitant le produit brut par un excès de réactif T de Girard.  $\text{E}_{0,1}$  160-168°;  $d_4^{20}$  1,056;  $n_D^{20}$  1,5733. Spectre infrarouge : 3 560, 3 460, 1640; 1600, 1000 et 930  $\text{cm}^{-1}$ .

*Bromo-4 phényl-1 benzyl-2 butène-2* : Obtenu par action du tribromure de phosphore sur le dibenzylvinylcarbinol. Ce bromure ne peut être distillé sans décomposition et toutes les réactions ont été effectuées à l'aide du produit brut cristallisé. (Rdt 90 %). F 28°. Spectre infrarouge : 1650 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

*Acétoxy-2 phényl-1 benzyl-2 butène-3* : Obtenu en traitant le dibenzylvinylcarbinol par l'anhydride acétique en présence de pyridine (Rdt 49 %).  $\text{E}_{0,1}$  145-154°;  $d_4^{20}$  1,060;  $n_D^{20}$  1,5610. Spectre infrarouge : 1740, 1640, 1600, 1250, 1030, 1000 et 930  $\text{cm}^{-1}$ .



*Acétoxy-4 phényl-1 benzyl-2 butène-2* : Préparé par action du bromo-4 phényl-1 benzyl-2 butène-2 sur une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique. Une simple distillation permet d'éliminer les têtes et d'obtenir l'acétine primaire pure (Rdt 72 %).  $\bar{E}_{10}$  200-206°;  $d_4^{20}$  1,074;  $n_D^{20}$  1,5561. Spectre infrarouge : 1740, 1665, 1234, 1030 et 960  $\text{cm}^{-1}$ .

*Phényl-1 benzyl-2 butène-2 ol-4* : Obtenu par saponification de l'ester acétique précédent (Rdt 73 %). F 68°. Spectre infrarouge : 3320, 1670, 1015 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dibenzyl-3.3 pentène-1 ol-4* (Rdt 76 %).  $\bar{E}_{0,0}$  156-157°;  $d_4^{20}$  1,051;  $n_D^{20}$  1,5797. Spectre infrarouge : 3560, 3415, 1640, 1010 et 925  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dibenzyl-3.3 hexadiène-1.5* (Rdt 50 %).  $\bar{E}_{0,1}$  120-121°;  $d_4^{20}$  0,995;  $n_D^{20}$  1,5686. Spectre infrarouge : 1640, 1600, 1000 et 920  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre Raman : 1629  $\text{cm}^{-1}$ .

*Phényl-1 benzyl-2 heptadiène-2.6* (Rdt 71 %).  $\bar{E}_{10}$  174-178°;  $d_4^{20}$  0,974;  $n_D^{20}$  1,5612. Spectre infrarouge : 1640, 1000 et 920  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre Raman : 1645  $\text{cm}^{-1}$  avec épaulement à 1633  $\text{cm}^{-1}$ ; 1670  $\text{cm}^{-1}$ .

*Nota.* — Les analyses élémentaires et les réfractions moléculaires des différents composés isolés sont en accord avec leur structure.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. LEVY et J. SFIRAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [4], 49, 1931, p. 1823.

(<sup>2</sup>) G. BARGER, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 2194.

(<sup>3</sup>) CH. PRÉVOST, PH. MIGINIAC et L. MIGINIAC-CROIZELEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2485.

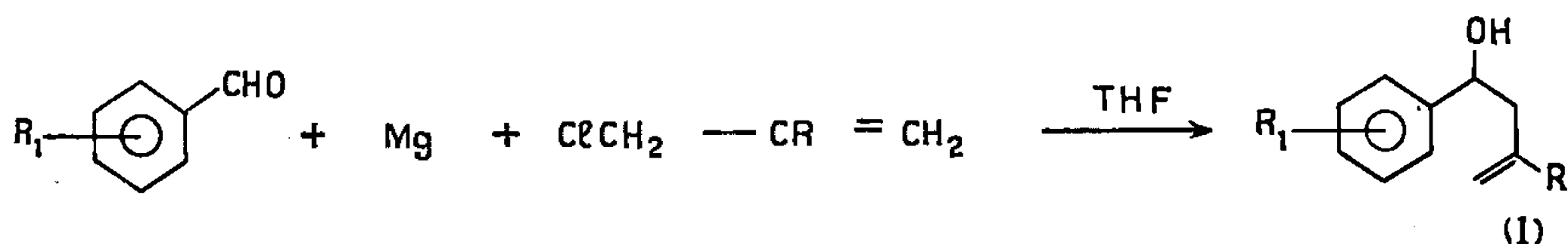
(Laboratoire de Chimie organique I,  
Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés d'acides tétrahydro-1.2.3.6 phthaliques aryl-3 alcoyl-5 et préparation des anhydrides d'acides phthaliques correspondants.* Note (\*) de M<sup>me</sup> RAYMONDE DRAN et M. THIERRY PRANGE, présentée par M. Georges Champetier.

Les chlorures d'allyle et de méthyl-2 allyle se prêtent bien à des réactions de synthèses magnésiennes sur les aldéhydes aromatiques par la technique de Barbier. Les aryl allyl carbinols déshydratés *in situ* donnent par réaction de synthèse diénique avec l'anhydride maléique des anhydres d'acides tétrahydrophthaliques.

*Aryl-allyl-carbinols et aryl-(méthyl-2 allyl) carbinols* (I). — Comme il a déjà été signalé (1) le chlorure d'allyle en solution dans le tétrahydrofuranne, attaque le magnésium à la température d'ébullition du mélange. Dès que l'attaque du métal est commencée, on introduit simultanément et lentement le chlorure d'allyle et l'aldéhyde aromatique à condenser sur l'organomagnésien (technique de Barbier) dans les proportions 2 : 1. On maintient le mélange 4 h à ébullition douce après la fin de l'addition, et termine par les méthodes habituelles. Le chlorure de méthallyle se comporte de manière identique. Les rendements sont de l'ordre de 90 %.



Les aldéhydes utilisés sont : l'aldéhyde méthyl-salicylique (*o*-méthoxybenzaldéhyde), l'aldéhyde vératrique (diméthoxy-3.4 benzaldéhyde), le pipéronal (méthylène dioxy-3.4 benzaldéhyde), le para-N-diméthylamino-benzaldéhyde, et le  $\beta$ -méthoxy  $\alpha$ -naphtaldéhyde.

TABLEAU I.

R <sub>1</sub> .	R.	Formule brute.	É ou F (°C).	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> .	Analyse.					
					Calculé %.			Trouvé %.		
					C.	H.	N.	C.	H.	N.
Méthoxy-2.....	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	F 31	—	74,96	8,39	—	75,14	8,28	—
Diméthoxy-3.4.....	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	F 83	—	70,24	8,16	—	70,24	8,08	—
Méthylènedioxy-3.4...	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	É <sub>0,2</sub> 122	1,549	69,88	6,84	—	69,34	6,54	—
Paradiméthylamino....	H	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	É <sub>0,05</sub> 125	1,589	75,36	8,96	7,32	75,96	9,14	7,03
Paradiméthylamino....	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO	F 33	—	76,05	9,33	6,82	76,35	9,33	6,52
Benzo-2.3 méthoxy-6...	H	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	É <sub>0,01</sub> 156	1,615	78,94	7,06	—	79,23	7,32	—

*Réaction de Diels-Alder à partir des aryl-allyl-carbinols et aryl-(méthyl-2-allyl) carbinols substitués.* — Ces alcools secondaires, en solution dans le xylène à ébullition, se déshydratent en présence d'anhydride maléique et donnent simultanément la réaction de synthèse diénique. On élimine



l'eau formée par entraînement azéotropique en cours de réaction, ce qui permet d'opérer sur des quantités d'alcool et d'anhydride dans les proportions de 1 : 1 à 1 : 1,2.

La durée de réaction est de 4 à 5 h. Après concentration sous vide de la solution, les anhydrides tétrahydrophthaliques (II) précipitent. On les lave à l'éther.

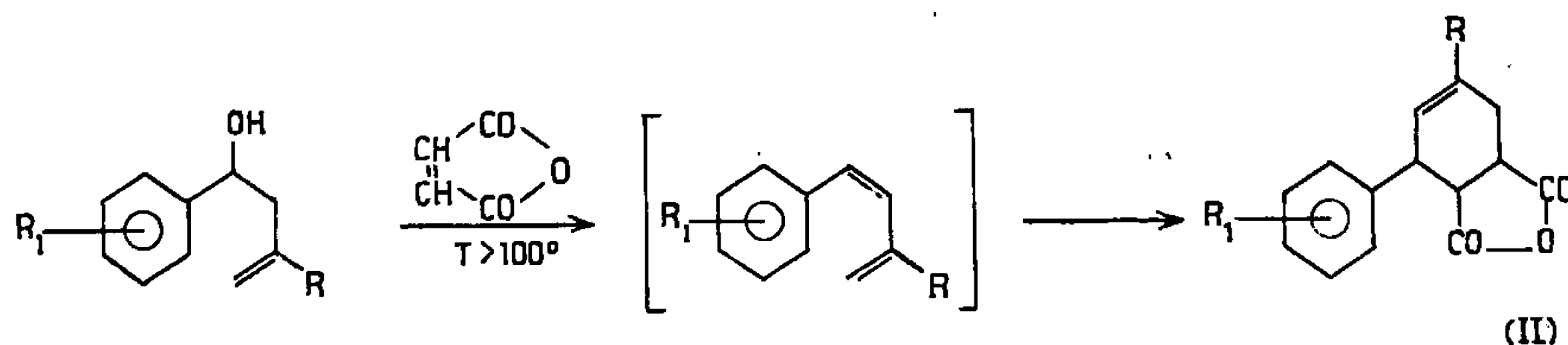
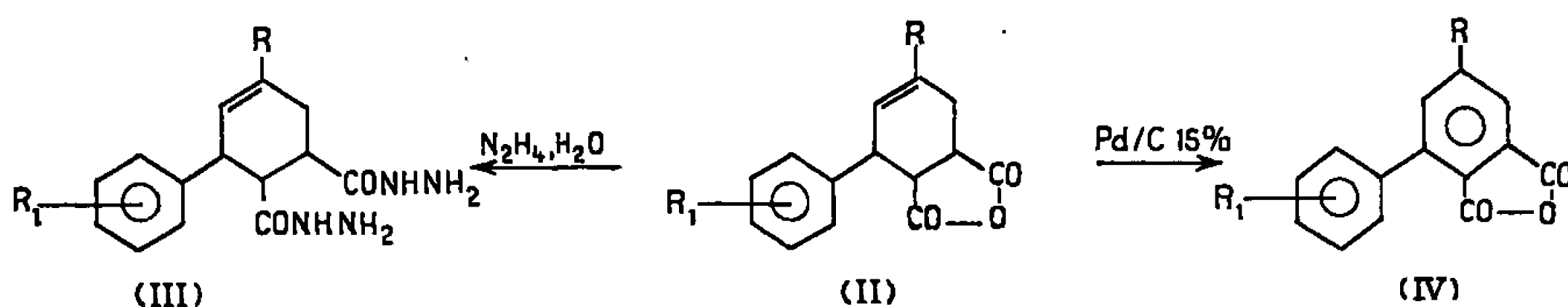


TABLEAU II.

					Analyse.						
R <sub>1</sub> .	R.	Rdt (%).	F (°C).	Formule brute.	Calculé %.			Trouvé %.			Réf.
					C.	H.	N.	C.	H.	N.	
Méthoxy-2 . . . . .	CH <sub>3</sub>	80	102/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	70,57	5,93	—	70,66	6,01	—	—
Diméthoxy-3.4 . . . . .	CH <sub>3</sub>	70	126/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	67,54	6,01	—	67,14	6,44	—	—
Méthylènedioxy-3.4 . . .	H	68	156/AcOH	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	66,18	4,45	—	66,00	4,66	—	( <sup>2</sup> )
Méthylènedioxy-3.4 . . .	CH <sub>3</sub>	75	119/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	67,12	4,93	—	66,82	5,38	—	—
Paradiméthylamino . . . .	H	55	140/Xylène	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	70,84	6,32	5,17	70,40	6,58	5,56	—
Paradiméthylamino . . . .	CH <sub>3</sub>	58	154/Xylène	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	71,56	6,71	4,92	71,25	6,81	5,14	—
Benzo-2.3 méthoxy-6 . .	H	75	163/Ac <sub>2</sub> O	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	74,01	5,23	—	74,19	5,48	—	—

Les anhydrides préparés, traités par l'hydrate d'hydrazine à 98 % en solution dans le *n*-butanol à reflux pendant 4 h donnent avec des rendements quantitatifs les dihydrazides (III) correspondants aux diacides sans qu'on observe de cyclisation en phtalazide.

D'autre part, les anhydrides d'acide tétrahydrophthaliques peuvent être déshydrogénés dans le but d'obtenir des anhydrides phtaliques aryl-3 et aryl-3 méthyl-5.



La déshydrogénation catalytique est obtenue en chauffant pendant 20 h à reflux dans le mésitylène en présence de charbon palladié à 15 % les anhydrides tétrahydrophthaliques (proportions 1 : 10), sous courant d'azote.

Les mêmes anhydrides phtaliques sont obtenus par oxydation douce à l'oxyde de sélénium en milieu anhydride acétique qui fixe l'eau formée en cours de réaction.



TABLEAU III.

R	Formule brute.	R.	F (°C).	Analyse.					
				Calculé %.			Trouvé %.		
				C.	H.	N.	C.	H.	N.
(III a) Diméthoxy-3.4.....	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	266/Isobut.	58,60	6,94	16,08	58,24	7,12	15,87
(III b) Méthylènedioxy-3.4...	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	H	260/Butanol	56,59	5,71	17,62	56,28	6,09	17,94
(III c) Méthylènedioxy-3.4...	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	275/Butanol	57,82	6,07	16,86	57,59	6,31	16,98
(III d) Paradiméthylamino....	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	H	271 (déc)	60,53	7,30	22,07	60,12	7,21	22,68
(III e) Paradiméthylamino....	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	278 (déc)	61,61	7,61	21,14	61,28	7,94	21,31
(IV a) Méthylènedioxy-3.4...	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	H	238/Ac <sub>2</sub> O (*)	67,16	3,01	—	67,66	3,31	—
(IV b) Méthylènedioxy-3.4...	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	198 (*)	68,08	3,57	—	68,24	3,81	—
(IV c) Diméthoxy-3.4.....	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	208 (*)	68,44	4,72	—	68,57	5,08	—

(\*) Jaune vif.

(\*) Séance du 10 janvier 1966.

(1) R. QUELET, R. DRAN et G. LUKACS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1826.(2) R. T. ARNOLD et COYNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1542.(3) W. F. BARTHEL et B. H. ALEXANDER, *U. S., Dept. Agr. Research Service, Entomol. Research Branch*, A. R. S. 33-42, 1957.(Laboratoire de Chimie organique II,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de dérivés de la 2H-benzothiazine-1.4. La non-équivalence des protons du substituant 2-méthylène.* Note (\*) de M. JACQUES BOURDAIS, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude, par résonance magnétique nucléaire, de lactames (I) et de thio-lactames (II) dérivés de la 2H-benzothiazine-1.4 montre la non-équivalence des protons méthyléniques du substituant en -2. L'hypothèse d'une conformation particulière de la molécule rend compte de ce phénomène, suscité par l'anisotropie magnétique importante de l'hétérocycle.

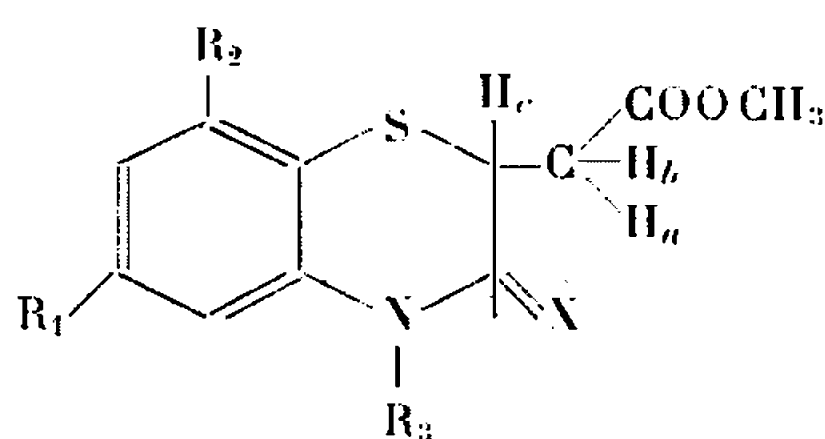
La non-équivalence magnétique des protons d'un groupe méthylène, lié à un substituant dépourvu de plan de symétrie, a déjà été observée en série hétérocyclique (<sup>1</sup>). Nous donnons un nouvel exemple de ce phénomène pour des dérivés d'oxo-3 et thioxo-3 dihydro-3.4 2H-benzothiazines-1.4, substituées en -2 par un radical méthoxycarbonyl-méthylène (I) et (II); les dérivés à substituant 2-(méthoxycarbonyl-éthylidène) [diastéréoisomères (III) et (IV)], sont également étudiés. La préparation de ces composés sera décrite ultérieurement; celle de (I a), (II a) et (VI a) l'avait été auparavant (<sup>2</sup>).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés à partir de solutions à 6 % dans  $\text{CDCl}_3$  (sauf autre indication), à l'aide d'un spectromètre Varian A-60, à 60 Mc. Nous donnons dans les tableaux suivants les résultats ainsi obtenus pour les protons caractéristiques : déplacements chimiques  $\delta$  en parties par million (par rapport au T. M. S. utilisé comme référence interne), et constantes de couplage de spins  $J$  en cycles par seconde.

Dans le cas des benzothiazines à substituant 2-méthylène (I) et (II), les protons  $H_a$ ,  $H_b$ ,  $H_c$  forment un système ABX (ou ABM), caractérisé par un octuplet ( $H_a$ ,  $H_b$ ) et un quadruplet ( $H_c$ ). La non équivalence des protons méthyléniques ( $\delta H_b - \delta H_a$  portés dans le tableau I) ne peut résulter uniquement de la liaison du méthylène à un atome de carbone asymétrique, puisqu'elle n'apparaît pas pour le dérivé (V) méthylé sur ce carbone. On peut donc supposer que l'hydrogène  $H_c$ , du carbone asymétrique, contribue à fixer la conformation de la molécule autour de cette liaison, sans doute par interaction avec les doublets libres du carbonyle de  $-\text{COOCH}_3$ . L'existence de telles liaisons hydrogène a été supposée dans le cas d'autres dérivés d'acide succinique (<sup>3</sup>). Ceci expliquerait qu'une faible concentration de  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , en rompant cette liaison hydrogène, rende magnétiquement plus semblables les protons du méthylène; l'augmentation de constante diélectrique du milieu ne peut justifier, à elle seule ce résultat, comme le montrent les mesures



TABLEAU I.

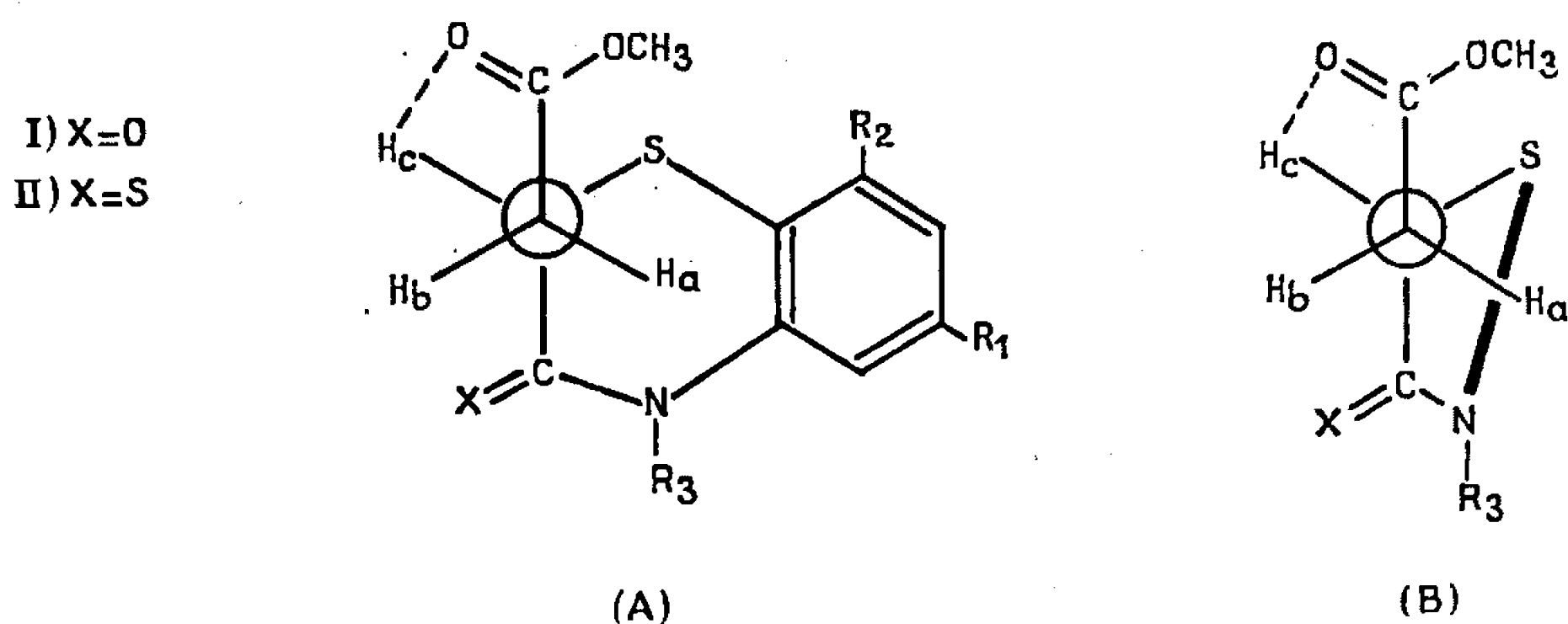


(I) X = O, (II) X = S

	F (°C).	R <sub>1</sub> .	R <sub>2</sub> .	R <sub>3</sub> .	$\delta H_a$ .	$\delta H_b$ .	$\delta H_c$ .	$\delta H_b - \delta H_a$ .	J <sub>ab</sub> .	J <sub>ac</sub> .	J <sub>bc</sub> .
(I a).....	145	H	H	H	2,62	3,08	4,02	0,46	16,0	8,0	6,0
— (*).....	—	—	—	—	2,75	3,05	4,09	0,30	16,2	7,5	7,0
— (**).....	—	—	—	—	2,66	3,14	4,04	0,48	16,3	7,2	6,7
(I b).....	140	CH <sub>3</sub>	H	H	2,61	3,05	4,00	0,44	16,0	8,0	6,0
(I c).....	127	OCH <sub>3</sub>	H	H	2,60	3,04	3,98	0,44	16,3	8,0	6,0
(I d).....	152	Cl	H	H	2,61	3,07	4,02	0,46	16,5	7,7	6,3
(I e).....	197	CF <sub>3</sub>	H	H	2,64	3,10	4,07	0,46	16,5	7,5	6,5
(I f).....	164	H	Cl	H	2,66	3,10	4,06	0,44	16,0	7,5	6,5
(I g).....	52	H	H	CH <sub>3</sub>	2,56	3,04	3,90	0,48	16,0	7,3	6,7
— (***).....	—	—	—	—	2,42	2,96	3,79	0,54	16,2	7,2	7,2
(II a).....	126	H	H	H	2,65	3,09	4,44	0,44	16,0	9,0	5,3
— (**).....	—	—	—	—	2,69	3,16	4,47	0,47	16,3	8,9	5,4
(II b).....	128	CH <sub>3</sub>	H	H	2,64	3,06	4,40	0,42	16,0	9,0	5,3
(II c).....	129	OCH <sub>3</sub>	H	H	2,64	3,06	4,39	0,42	16,0	9,2	5,3
(II d).....	136	Cl	H	H	2,65	3,09	4,43	0,44	16,0	9,1	5,3
(II e).....	158	CF <sub>3</sub>	H	H	2,65	3,13	4,49	0,48	16,3	9,0	5,5
(II f).....	134	H	Cl	H	2,66	3,13	4,47	0,47	16,0	8,8	5,7

Solutions à 6 % dans : (\*) CDCl<sub>3</sub> renfermant 5-10 % de CF<sub>3</sub>COOH; (\*\*) nitrobenzène; (\*\*\*) CCl<sub>4</sub>.

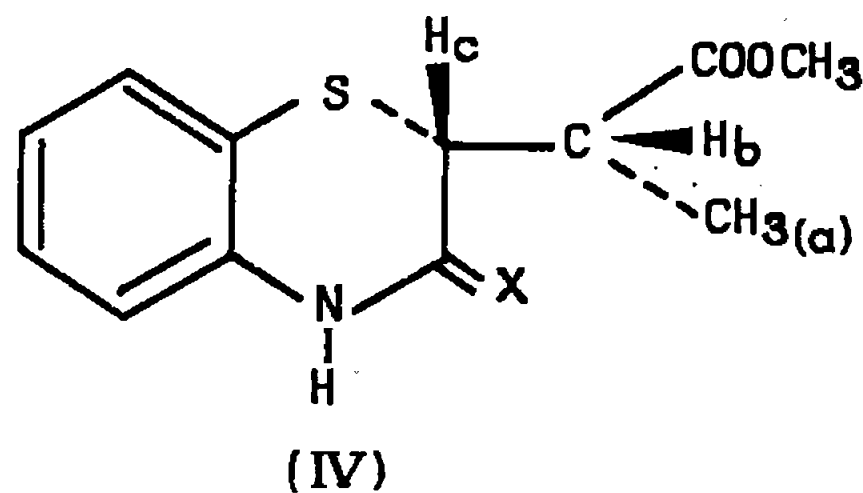
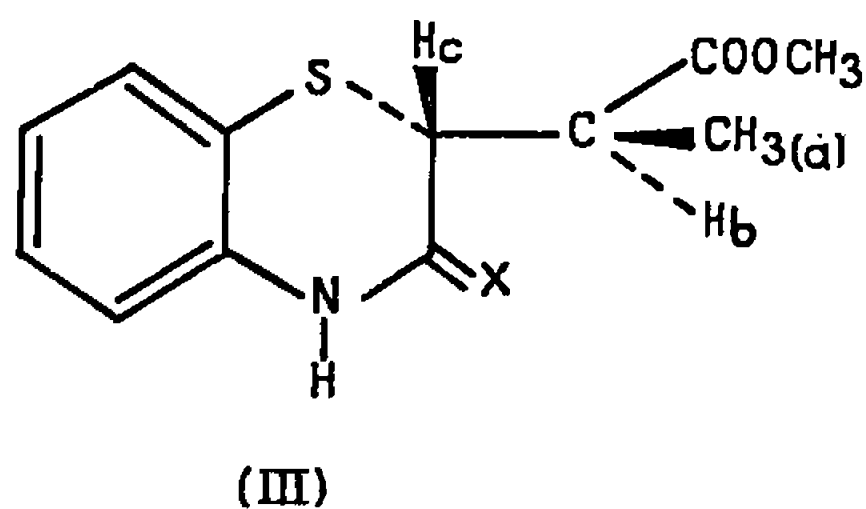
dans le nitrobenzène. D'autre part, la conformation la plus probable est vraisemblablement celle où les groupes —COOCH<sub>3</sub> et lactame, ou thio-lactame, sont décalés, ainsi qu'on l'a montré pour les groupes ester de dérivés succiniques (<sup>1</sup>). Les composés (I) et (II) sont représentés, dans ce cas, en projections de Newman, par les schémas (A) ou (B), selon la conformation de l'hétérocycle.



L'emploi de stéréomodèles de Dreiding montre que la conformation (A) rend le mieux compte de l'ensemble de nos résultats. En effet, la non-équivalence des protons H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub> peut être attribuée au blindage exclusif



TABLEAU II.

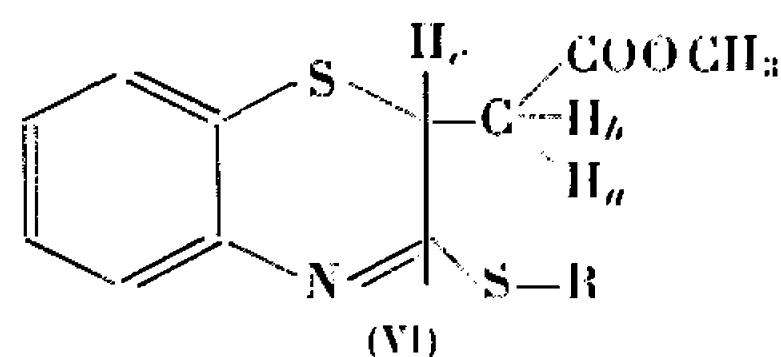
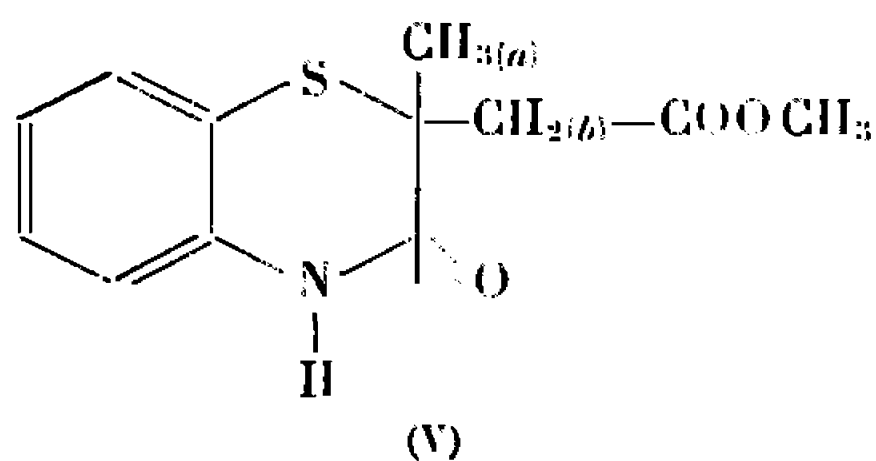


	F (°C).	X.	$\delta\text{CH}_3(a)$	$\delta\text{H}_b$	$\delta\text{H}_c$	$J_{ab}$	$J_{bc}$
(III a).....	159	O	1,31	2,81	3,78	7,2	10,0
(III b).....	177	S	1,36	2,79	4,27	7,0	10,2
— (*).....	177	—	1,37	2,80	—	7,0	~ 1
(IV a).....	152	O	1,33	3,06	3,90	7,2	8,0
(IV b).....	114	S	1,25	2,97	4,19	7,0	8,0

(\*) Composé dont les hydrogènes  $\text{H}_c$  et thioamidique ont été remplacés par le deutérium.

de  $\text{H}_a$  par le phényle et au déblindage plus important de  $\text{H}_b$  par le carbonyle, ou le thiocarbonyle, de l'hétérocycle (le déplacement calculé de  $\text{H}_a$  dû à l'anisotropie du noyau phényle est de  $0,2 \cdot 10^{-6}$ ). Le proton  $\text{H}_a$ , le plus blindé, est aussi le plus fortement couplé avec le proton  $\text{H}_c$ , par suite de leur conformation décalée. Il apparaît surtout que seule la conformation (A) rend compte du fait que le thiocarbonyle déblindé plus que le carbonyle le proton  $\text{H}_c$  (écart de  $0,41 \cdot 10^{-6}$ ) et non les protons du méthylène : on peut supposer ainsi que  $\text{H}_c$  est dans le plan des liaisons  $\text{>C=O}$  ou  $\text{>C=S}$ .

TABLEAU III.



	F (°C).	R.	$\text{H}_a$	$\text{H}_b$	$\text{H}_c$	$J_{ab}$	$J_{ac}$	$J_{bc}$
(V).....	120	—	1,63	2,80	—	—	—	—
(VI a).....	69	$\text{CH}_3$	2,6	2,6	3,8	—	7	7
(VI b).....	63	$\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	3,01	3,31	4,63	16,0	7,7	7,2

L'étude des benzothiazines diastéréoisomères, érythro (III) et thréo (IV), confirme cette interprétation. Celle-ci permet de prévoir, en effet, que le proton méthynique  $\text{H}_b$  de la forme thréo doit être plus déblindé que celui de la forme érythro. Il semble toutefois, dans ce cas, que la forme thréo possède la conformation (B), puisqu'on n'observe pas de blindage de  $\text{—CH}_3(a)$  par le phényle.



La S-méthylation du thiolactame (II *a*) en (VI *a*) rend magnétiquement équivalents les protons du méthylène : ceci résulte de la suppression du thiocarbonyle, doué d'une grande anisotropie diamagnétique, mais peut-être également du changement de conformation de l'hétérocycle. Par contre, la S-benzylation en (VI *b*) conserve la non-équivalence de ces protons, vraisemblablement par l'effet d'anisotropie du benzyle, qui déblinde simultanément les protons H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub>.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) A. H. LEWIN, J. LIPOWITZ et T. COHEN, *Tetrahedron Letters*, 18, 1965, p. 1241; P. L. SOUTHWICK, J. A. FITZGERALD et G. E. MILLIMAN, *Ibid.*, p. 1247.

(<sup>2</sup>) J. BOURDAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1709 et 1965, p. 1756.

(<sup>3</sup>) L. EBERSON, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 40 et 203.

(<sup>4</sup>) L. E. ERICKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1867.

(Laboratoire de Synthèse organique, Bâtiment 411,  
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'organocadmiens à partir du cadmium métallique*. Note (\*) de MM. JACQUES CHENAVLT et FRANK TATIBOUËT, présentée par M. Georges Champetier.

Des dérivés organiques du cadmium ont pu être préparés directement à partir du cadmium métallique et d'halogénures organiques, en utilisant un solvant convenable.

Les organocadmiens utilisés en synthèse et ayant fait l'objet de nombreux travaux, ont toujours été préparés jusqu'ici en faisant réagir un halogénure de cadmium sur une solution de Grignard.

Nous avons cherché à préparer ces organocadmiens à partir du métal et d'un halogénure organique.

Les solvants habituels utilisés pour la préparation des organomagnésiens n'ont pas permis cette préparation, et le cadmium traité par un halogénure organique en solution dans le benzène, l'éther et le tétrahydrofurane reste inattaqué.

Nous avons constaté, au contraire, que l'halogénure organique, en solution dans d'autres solvants tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'hexamétopol (HMPT), le diméthylformamide (DMF), utilisés à l'état pur ou mélangés à 50 % de THF anhydre, amenait une dissolution rapide du cadmium.

La facilité de l'attaque va en croissant, depuis les halogénures saturés jusqu'aux halogénures non saturés, tels que les bromures d'allyle ou de cinnamyle ainsi que pour le bromure de propargyle ou de benzyle.

De même, la nature de l'halogénure est importante, et en série saturée, seuls les iodures réagissent, ce qui est analogue aux résultats observés avec les organozinciques (<sup>1</sup>).

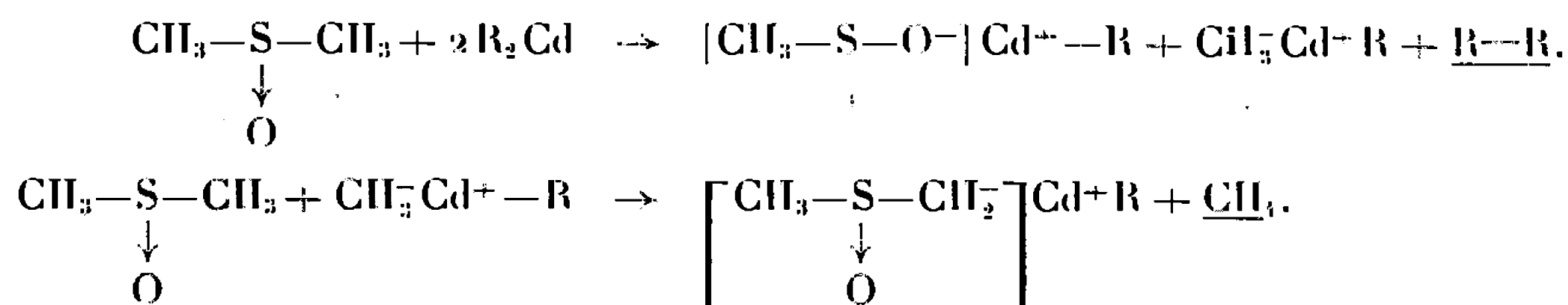
En série insaturée, la réaction des bromures est extrêmement vive et très exothermique.

L'influence de la température est également très importante, et pour obtenir de bons résultats, on doit s'efforcer de maintenir la réaction aux environs de 0°.

Si la température s'élève, la réaction de formation de l'organocadmien s'accompagne de réactions secondaires conduisant à une réaction de Wurtz (diallyle à partir du bromure d'allyle) et à des réactions plus complexes qui, dans le cas du diméthylsulfoxyde, conduisant en particulier à un dégagement de méthane qui pourrait provenir de la suite de réactions



suivantes, qu'on peut rapprocher de celles obtenues par action du sodium ou du potassium sur le diméthylsulfoxyde <sup>(2)</sup> :



Il est à remarquer, d'ailleurs, que les solutions obtenues lors d'une réaction à chaud sont de couleur vert sombre, ce qui est en accord avec la formation d'ions, alors qu'à froid, la solution est incolore.

Pour l'instant, nous ne pouvons préciser la nature de l'organocadmien ainsi formé, toutefois, par l'action de l'eau, on obtient un dégagement du carbure correspondant à l'halogénure.

Lorsque la préparation de l'organocadmien est faite à 0° en série insaturée avec un mélange DMSO-THF, on peut isoler, après quelques heures, un précipité cristallin mettant en évidence la formation de  $\text{CdBr}_2$ . En effet, ce précipité est un complexe (F 82-84°) du  $\text{CdBr}_2$  et de DMSO de formule  $\text{Cd}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2$ .

Dans le cas de l'hexamétopol, nous obtenons encore un complexe  $\text{Cd}(\text{HMPT})_4\text{Br}_2$  (F 112°) analogue à ceux obtenus par Donoghue et Drago <sup>[(3), (4)]</sup>.

Ces résultats conduisent à penser que la réaction a lieu suivant



Les différents complexes isolés à partir du milieu réactionnel  $\text{Cd}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2$  et  $\text{Cd}(\text{HMPT})_4\text{Br}_2$  ont été identifiés par comparaison de leurs spectres infrarouges avec ceux des mêmes complexes préparés directement par dissolution de  $\text{CdBr}_2$  dans le DMSO et précipités par du THF, avec le HMPT, la précipitation est spontanée; ce dernier complexe est recristallisable dans l'acétone anhydre.

L'étude de la réactivité des organocadmiens ainsi préparés est en cours, malgré la difficulté présentée par la réactivité propre des solvants.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) ZAKHARKIN et OKHLOBYSTIN O. YU, *Abstracts* 58, 12,589 a.

(2) D. E. O'CONNOR et W. I. LYNESS, *The reaction of sodium and Potassium with Dimethyl Sulfoxide* (*J. inorg. Chem.*, mai 1965, p. 1620).

(3) DONOGHUE et Drago, *Inorganic Chemistry*, 1, n° 4, novembre 1962, p. 866-872.

(4) F. COTTON et FRANCIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2986-2991).



CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de formiate par action du formiate d'éthyle sur les organo-métalliques des halogénures d'allyle.* Note (\*) de M. GILBERT PEIFFER, présentée par M. Georges Champetier.

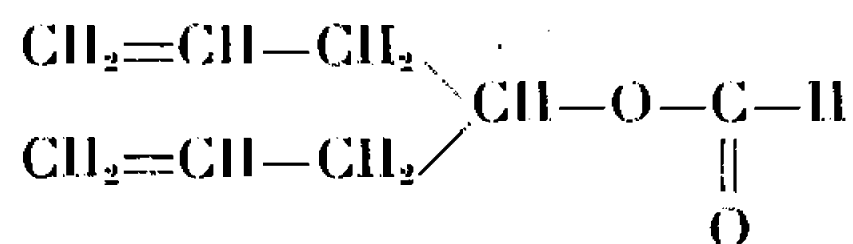
Le formiate d'éthyle réagit sur les organo-métalliques  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  ou  $\text{Mg}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ) et conduit dans tous les cas à un mélange d'heptadiène-1.6 ol-4  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  (Rdt 35 %), et

de formiate de l'alcool précédent :

$$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right. \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad (\text{Rdt } 65 \%).$$

Dans le but de préparer l'heptadiène-1.6 pour une étude ultérieure, nous avons envisagé d'utiliser la méthode d'Everett (1), méthode qui dans un premier stade, conduit à l'heptadiène-1.6 ol-4 par action du mélange formiate d'éthyle-chlorure d'allyle sur le zinc. Malgré de nombreux essais, il nous a été impossible d'obtenir l'alcool pur par ce procédé. Bien que la température d'ébullition soit constante : 43-44°C sous 9 mm de mercure, le spectre infrarouge du produit distillé, présente outre la bande caractéristique de la fonction alcool à 3500  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes esters à 1750 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Une chromatographie en phase vapeur faite sur le distillat, montre la présence de deux composés. Un mélange identique est obtenu par condensation du formiate d'éthyle avec le magnésium du chlorure d'allyle ou du bromure d'allyle dans le mélange glace-sel.

Les températures d'ébullition des deux constituants du mélange étant très voisines, nous avons alors envisagé leur séparation par chromatographie en phase vapeur. L'opération est possible, et les produits obtenus purs. L'ester qui se forme est le formiate de l'hydroxy-4 heptadiène-1.6



Cette structure a été confirmée par l'analyse élémentaire, le spectre infrarouge, la détermination du poids moléculaire par saponification, et surtout par l'étude du spectre de résonance magnétique nucléaire. Ce spectre présente en particulier le glissement caractéristique du proton formique à 8,0.10<sup>-6</sup>, glissement qu'on retrouve dans le spectre du formiate d'éthyle. Everett a donc certainement obtenu le mélange de ces deux composés, ce qui explique les difficultés rencontrées par cet auteur pour la préparation de l'heptadiène-1.6.

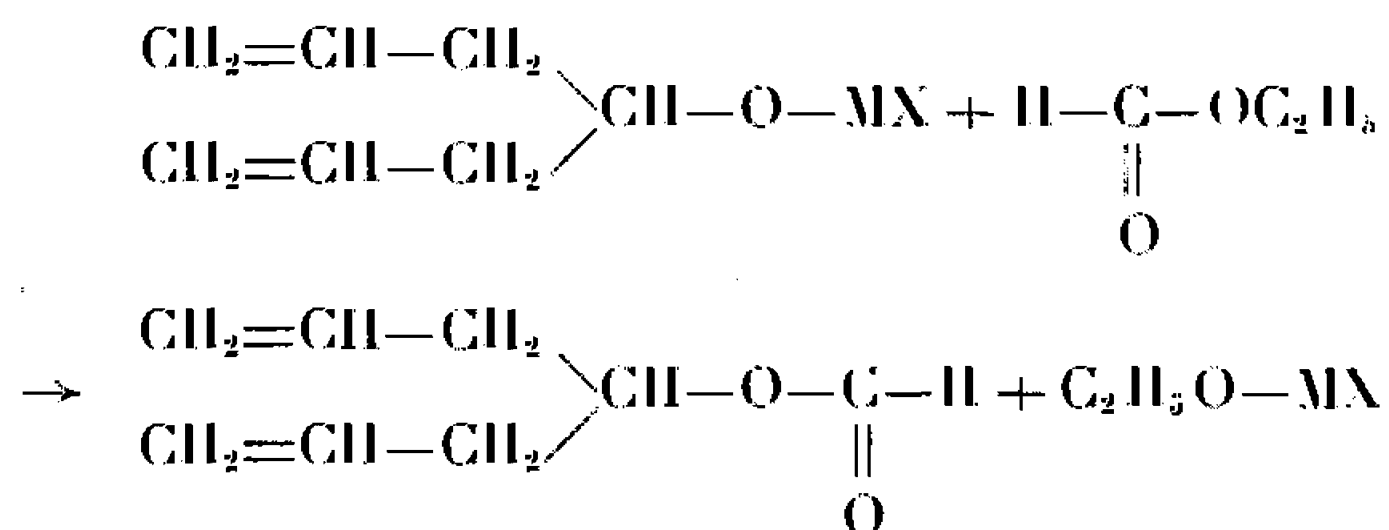
Dreyfuss (2) ne signale pas non plus la formation de formiate lorsqu'il traite le mélange chlorure d'allyle-formiate d'éthyle sur du magnésium



à reflux de l'éther. M<sup>me</sup> Miginiac <sup>(1)</sup>, au cours de travaux récents, qui concernent en particulier l'action du formiate d'éthyle sur des organo-métalliques de bromures  $\alpha$ -éthyléniques et  $\alpha, \gamma$ -insaturés, indique cependant qu'au-dessus de 20°C, l'alcool normalement attendu est souillé d'un composé à fonction  $\text{>C=O}$ , et ceci quel que soit l'organo-métallique utilisé. Il est donc probable que cette impureté est le formiate de l'alcool.

Cette formation d'ester ne semble pas être spécifique des halogénures d'allyle, et un travail d'ensemble est en cours, qui concerne différents types d'halogénures saturés et insaturés.

On peut expliquer la formation de ce formiate par une réaction de transestérification entre l'alcoolate métallique et le formiate d'éthyle



Il y aurait dans un premier temps addition de l'alcoolate métallique sur le  $\text{C=O}$  du formiate, puis ensuite élimination de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-M-X}$ .

*Étude expérimentale.* — Un mélange de 80 g de formiate d'éthyle et 153 g de chlorure d'allyle est ajouté pendant 4 h environ à 120 g de zinc en poudre. La réaction est amorcée par addition de bromure d'allyle pur. L'addition terminée, la masse grise visqueuse résiduelle est décomposée par  $\text{HCl}$  dilué. On extrait à l'éther, on neutralise au bicarbonate de soude et l'on sèche la solution étherée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

L'éther chassé, une première rectification sous un vide de 10 mm de mercure, donne un mélange d'heptadiène-1.6 ol-4 et de son formiate. On obtient un mélange identique en traitant 2 moles de chlorure ou de bromure d'allyle magnésium, préparées selon la méthode d'Elsener et Wallsgrove <sup>(2)</sup>, par une mole de formiate d'éthyle en solution étherée dans le mélange glace-sel. L'hydrolyse du magnésien est conduite selon la méthode habituelle.

L'heptadiène-1.6 ol-4 et le formiate d'hydroxy-4 heptadiène-1.6 ont été séparés par chromatographie en phase vapeur sur colonne apiézon L; la température de colonne étant 120°C, celle du détecteur 135°C. On obtient :

— l'heptadiène-1.6 ol-4 ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ );  $E_b$  43°C;  $n_D^{20}$  1,4510;  $d_4^{20}$  0,871; R. M., calculé, 35,1; trouvé, 34,60; C %, calculé, 75; trouvé, 74,2; H %, calculé, 10,71; trouvé, 10,79. Rdt 35 % par rapport au mélange;

— le formiate d'hydroxy-4 heptadiène-1.6 ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ );  $E_b$  41°C;  $n_D^{20}$  1,4372;  $d_4^{20}$  0,918; R. M., calculé, 40,3; trouvé, 39,96; Poids moléculaire



déterminé par saponification : calculé, 140; trouvé, 143; C %, calculé, 68,56; trouvé, 68,50; H %, calculé, 8,57; trouvé, 8,56. Rdt 65 % par rapport au mélange.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) M. P. DREYFUSS, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3269.

(<sup>2</sup>) B. B. ELSENER et E. R. WALLSGROVE, *J. Inst. Petroleum*, 35, 1949, p. 259,

(<sup>3</sup>) J. L. EVERETT et G. A. H. KON, *J. Chem. Soc.*, 4, 1950, p. 3131.

(<sup>4</sup>) M<sup>me</sup> L. MIGINIAC-GROIZELEAU, P. MIGINIAC et C. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, p. 3560.

(Laboratoire de Chimie industrielle et Département de Chimie organique  
de la Faculté des Sciences de Marseille,  
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)



CHEMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des chlorures métalliques in statu nascendi comme catalyseurs de sulfuration. Quelques nouveaux polysulfures naphthaléniques et anthracéniques.* Note (\*) de MM. ZLATKO J. BINENFELD et ALEXANDRE F. DAMANSKI, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons précédemment montré l'action de chlorure  $S_2Cl_2$  sur le naphthalène et l'anthracène. Dans cette Note nous décrivons l'isolement de quelques nouveaux polysulfures et fixons la position des liaisons entre le soufre, d'une part, les groupements naphtyl et les anthryl, d'autre part.

Dans nos travaux précédents [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] qui traitent de l'action du chlorure  $S_2Cl_2$  sur le naphthalène et l'anthracène, nous avons réussi à préparer, à partir de l'anthracène, deux isomères de formule brute  $C_{70}H_{44}S_{12}$  et, à partir du naphthalène, deux isomères de formule brute  $C_{42}H_{26}S_8$ . Dans le premier cas, il s'agissait de polysulfures naphthaléniques dont les naphtyls étaient reliés par deux atomes de soufre en position  $\beta, \beta'$ . Dans le second cas, il s'agissait des polysulfures anthracéniques dont les anthryls étaient reliés par quatre atomes de soufre en position 2 ou 3. La structure de ces composés a été confirmée par l'analyse élémentaire et le poids moléculaire, ainsi que par les spectres infrarouges. Cependant, deux auteurs anglais (<sup>4</sup>), en traitant le naphthalène par le chlorure  $S_2Cl_2$ , sans catalyseur, ont obtenu un mélange résineux de poids moléculaire environ 450. Ils n'ont pas réussi à isoler une substance chimiquement déterminée, mais à partir de l'anthracène ils ont obtenu différents di- et polysulfures anthracéniques substitués en position 9 et 10.

En poursuivant nos recherches, nous avons pu préparer quelques nouveaux polysulfures naphthaléniques : deux isomères  $C_{50}H_{32}S_{12}$  et deux isomères  $C_{70}H_{44}S_{15}$  ainsi que les composés :  $C_{40}H_{26}S_9$ ,  $C_{100}H_{62}S_{18}$ . Nous avons identifié aussi quatre nouveaux polysulfures anthracéniques :  $C_{28}H_{18}S_4$ ,  $C_{28}H_{18}S_5$ ,  $C_{28}H_{18}S_6$  et  $C_{42}H_{26}S_6$ .

*Mode d'obtention des polysulfures naphthaléniques.* — La synthèse des polysulfures naphthaléniques a été effectuée comme nous l'avons décrite précédemment [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>)]. Après l'isolement des polysulfures naphthaléniques de formule brute  $C_{70}H_{44}S_{12}$ , il reste une matière résineuse, qui se dissout partiellement dans le chloroforme; l'autre partie se dissout dans le  $CS_2$  et la troisième dans  $CS_2$  si l'on y ajoute quelques gouttes de pyridine. Ensuite, on additionne chacune de ces solutions, goutte à goutte, d'éther de pétrole jusqu'au moment où le précipité cesse de se former. Celui-ci est filtré, lavé à l'éther de pétrole, essoré à fond; il est dissous ensuite, dans un de ces solvants que l'on permute. L'opération est renouvelée jusqu'à ce que les résidus ne se résinifient pas à la température de 90°.



*Analyse :*

$C_{50}H_{32}S_{12}$  : calculé %, C 59,1; H 3,1; S 37,8; P. M. 1016; trouvé %, C 60,0; H 3,4; S 36,8; P. M. 1065; F 98°.

$C_{70}H_{44}S_{15}$  : calculé %, C 61,6; H 3,2; S 35,2; P. M. 1364; trouvé %, C 61,3; H 3,9; S 36,2; P. M. 1485; F 150°.

$C_{40}H_{26}S_9$  : calculé %, C 60,4; H 3,4; S 36,2; P. M. 794; trouvé %, C 61,6; H 3,4; S 35,0; P. M. 710; F 95°.

$C_{100}H_{62}S_{18}$  : calculé %, C 65,3; H 3,3; S 31,4; P. M. 1838; trouvé %, C 65,5; H 3,4; S 31,4; P. M. 1885; F 150°.

L'étude par spectrométrie infrarouge a mis en évidence des bandes à 891, 825 et 725  $cm^{-1}$ . La bande à 891  $cm^{-1}$  est la plus faible, pour toutes les substances isolées. Le reste du spectre est différent d'une substance à l'autre. Cela confirme notre hypothèse [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>)] que dans ces synthèses la substitution se fait exclusivement en position  $\beta$  du noyau naphthalénique.

Toutes ces substances sont amorphes, de couleur jaune clair à jaune foncé. Elles ont des propriétés paramagnétiques. Elles sont facilement solubles dans  $CS_2$ , solubles dans  $CHCl_3$  et insolubles dans l'éther de pétrole. On n'a pas constaté dans les substances isolées la présence de naphthalène, de chlore et de soufre libre même à l'état de traces.

Outre la liaison disulfure entre les noyaux naphthaléniques, constatée auparavant, l'analyse des composés cités a montré que dans quelques-uns d'entre eux ( $C_{50}H_{32}S_{12}$  :  $C_{40}H_{26}S_9$ ) il existe une liaison trisulfure que nous avons prévue dans un travail antérieur (<sup>3</sup>).

*Mode d'obtention des polysulfures anthracéniques.* — La synthèse des polysulfures anthracéniques s'effectue comme il a été décrit auparavant [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Après précipitation des polysulfures anthracéniques de formule brute  $C_{42}H_{26}S_8$  nous avons obtenu un mélange des polysulfures solubles dans le mélange  $CHCl_3$  avec l'éther de pétrole. En évaporant lentement ce mélange, les polysulfures commencent, successivement, à précipiter. Ils doivent être soumis au même procédé de précipitation sélective dans le mélange  $CHCl_3$  avec l'éther de pétrole. Le processus est renouvelé jusqu'au moment où ils ne se résinifient plus à la température de 90°.

*Analyse :*

$C_{42}H_{26}S_8$  : calculé %, C 69,8; H 3,6; S 26,6; P. M. 722; trouvé %, C 68,3; H 4,3; S 27,3; P. M. 790; F 180°.

$C_{28}H_{18}S_4$  : calculé %, C 69,7; H 3,7; S 26,6; P. M. 482; trouvé %, C 69,6; H 3,8; S 26,8; P. M. 515; F 182°.

$C_{28}H_{18}S_5$  : calculé %, C 65,4; H 3,5; S 31,1; P. M. 514; trouvé %, C 65,3; H 4,0; S 29,9; P. M. 490; F 128°.

$C_{28}H_{18}S_6$  : calculé %, C 61,1; H 3,3; S 35,2; P. M. 546; trouvé %, C 61,9; H 3,8; S 36,0; P. M. 576; F 176°.

L'étude du spectre infrarouge a mis en évidence trois bandes très intenses (735, 756 et 779  $cm^{-1}$ ). Dans la même région figurent des bandes



à 846, 892 et 908  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de ces bandes diffère d'un composé à l'autre, mais leur position reste la même, ce qui suggère que la substitution a lieu dans la position 2 ou 3. Chez les composés de poids moléculaire plus faible, la bande à 780  $\text{cm}^{-1}$  est moins intense, tandis que chez les composés de poids moléculaire plus élevé l'intensité augmente. Il en est de même pour la bande à 774  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que pour la bande à 756  $\text{cm}^{-1}$  le contraire se produit.

Le spectre infrarouge et les différences entre les données calculées pour l'analyse élémentaire et les résultats expérimentaux montrent qu'il est vraisemblable que nous n'avons pas encore réussi à isoler des substances analytiquement pures.

Les quatre substances isolées sont amorphes de couleur jaune orange. Elles sont très solubles dans  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ ; partiellement solubles dans l'éther de pétrole. On n'a pas constaté dans ces produits la présence d'anthracène, de chlore et de soufre libre, même à l'état de traces.

Les résultats obtenus sur ces nouveaux produits polysulfurés confirment la constatation [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] déjà faite, que dans ces synthèses la substitution a lieu en position 2 ou 3.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) A. DAMANSKI et Z. BINENFELD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1678.

(<sup>2</sup>) A. DAMANSKI et Z. BINENFELD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4009.

(<sup>3</sup>) Z. BINENFELD et A. DAMANSKI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 679.

(<sup>4</sup>) Z. S. ARIYAN et L. A. WILES, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4510.

(Institut de Chimie, de Technologie et de Métallurgie,  
Belgrade, Yougoslavie.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des homophthalimides avec quelques dérivés dibromés*. Note (\*) de MM. CLAUDE FOURNIER et JEAN DECOMBE, présentée par M. Georges Champetier.

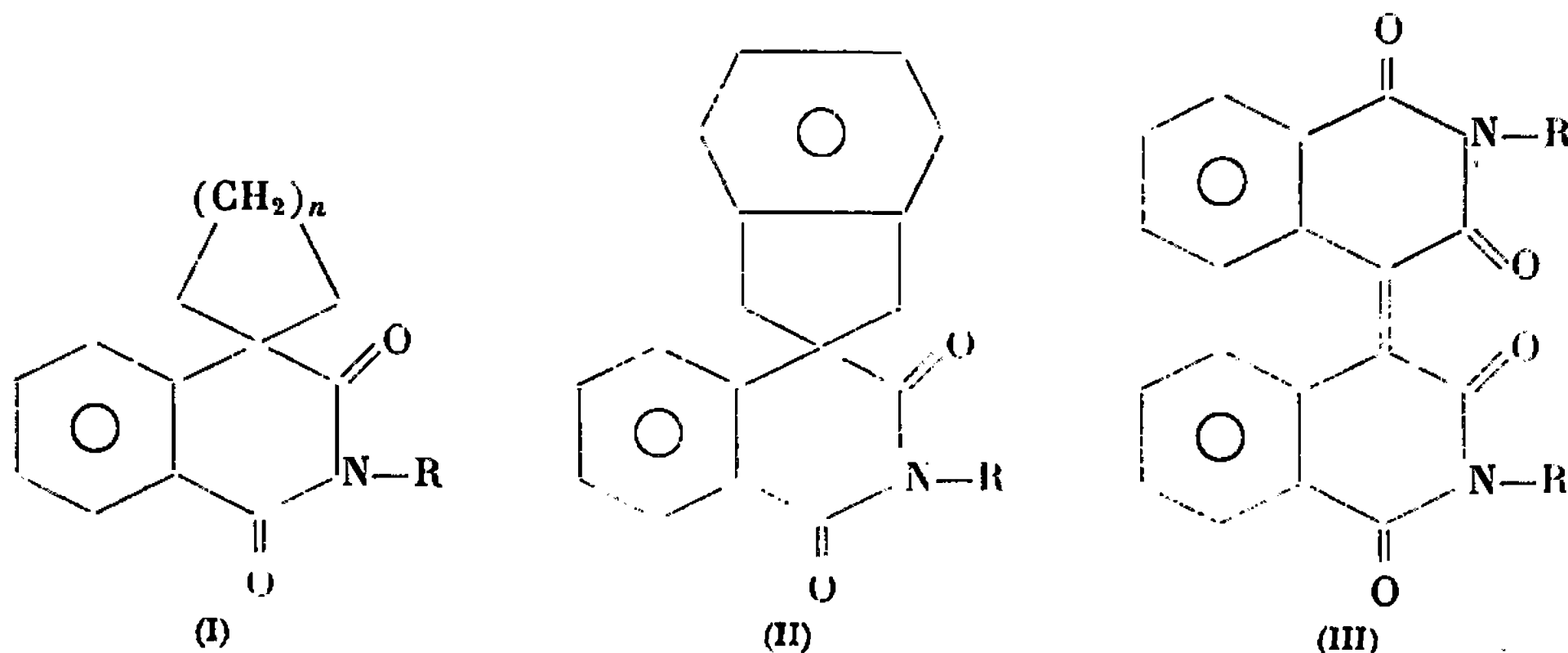
Les homophthalimides potassées se condensent avec les carbures 1.4 et 1.5 dibromés pour donner des composés du type spiranique; elles se condensent également avec les dibromo-homophthalimides en donnant des composés éthyléniques dont l'hydrogénation fournit des produits de duplication des homophthalimides

On sait depuis les travaux de S. Gabriel (1) et de R. Vittenet (2) que l'homophthalimide se condense en milieu alcalin avec les iodures alcooliques pour donner des dérivés diacylés sur le groupement  $\text{CH}_2$ , sans qu'il soit possible d'isoler de dérivés monoacylés. C'est à partir de ces données que nous avons étudié la condensation de dérivés dibromés sur l'homophthalimide et ses dérivés N-méthylé et N-phénylé. On obtient ainsi des composés à caractère spiranique.

Les résultats que nous apportons ici sont relatifs au dibromo-1.4 butane, au dibromo-1.5 pentane et à l' $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dibromo-orthoxyène. Les condensations s'effectuent à froid, en mélangeant l'homophthalimide en solution

TABLEAU I.

Composés.	F (°C.).	Rdt (%).	Calculé %, N.	Trouvé %, N.
$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}_a \\ \text{II}_a \end{array} \right. \begin{array}{l} n = 2 \dots\dots \\ n = 3 \dots\dots \end{array}$	$\begin{array}{l} 145 \\ 165 \end{array}$	$\begin{array}{l} 17 \\ 32 \end{array}$	$\begin{array}{l} 6,51 \\ 6,11 \end{array}$	$\begin{array}{l} 6,53 \\ 6,10 \end{array}$
$\text{II}_a \dots\dots\dots$	211	56	5,32	5,30
$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}_b \\ \text{II}_b \end{array} \right. \begin{array}{l} n = 2 \dots\dots \\ n = 3 \dots\dots \end{array}$	$\begin{array}{l} 78 \\ 76 \end{array}$	$\begin{array}{l} 22 \\ 34 \end{array}$	$\begin{array}{l} 6,11 \\ 5,76 \end{array}$	$\begin{array}{l} 6,04 \\ 5,79 \end{array}$
$\text{II}_b \dots\dots\dots$	202	58	5,05	5,08
$\text{III}_b \dots\dots\dots$	345	43	8,09	8,00
$\text{IV}_b \dots\dots\dots$	225	80	8,04	8,00
$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}_c \\ \text{II}_c \end{array} \right. \begin{array}{l} n = 2 \dots\dots \\ n = 3 \dots\dots \end{array}$	$\begin{array}{l} 114 \\ 110 \end{array}$	$\begin{array}{l} 25 \\ 37 \end{array}$	$\begin{array}{l} 4,81 \\ 4,59 \end{array}$	$\begin{array}{l} 4,76 \\ 4,59 \end{array}$
$\text{II}_c \dots\dots\dots$	230	63	4,13	4,10
$\text{III}_c \dots\dots\dots$	290	48	5,95	5,92
$\text{IV}_c \dots\dots\dots$	245	80	5,93	5,90



a. R = H; b. R =  $\text{CH}_3$ ; c. R =  $\text{C}_6\text{H}_5$



dans la potasse alcoolique avec les dérivés dibromés en solution benzénique. Le milieu se trouble rapidement et l'on observe un assez vif dégagement de chaleur. On termine par un chauffage d'une demi-heure au bain-marie. Après refroidissement, on essore le bromure de potassium formé et la solution est abandonnée à l'évaporation spontanée. Il ne tarde pas à se former un précipité solide qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

Avec le dibromobutane et le dibromopentane on obtient des composés de formule (I) dans laquelle  $n = 2$  dans le premier cas et  $n = 3$  dans le second. Avec l' $\alpha, \alpha'$ -dibromo-orthoxylène, les composés obtenus répondent à la formule (II). Toutes ces substances sont du type spiranique.

Nous avons également étudié la condensation des homophthalimides avec leur dérivé dibromé que nous avons décrit précédemment <sup>(3)</sup>. Avec l'homophthalimide elle-même, il n'a pas été possible d'isoler un produit défini; mais les composés III<sub>b</sub> (R = CH<sub>3</sub>) et III<sub>c</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) s'obtiennent sans difficultés. Leur hydrogénation conduit à des composés saturés IV<sub>b</sub> et IV<sub>c</sub> qui sont des produits de duplication des homophthalimides.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau I.

Depuis notre dernière publication (*loc. cit.*) sur la condensation des dibromohomophthalimides avec les arylamines, nous avons effectué des condensations avec les homophthalimides monobromés qui feront l'objet d'une publication ultérieure.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) GABRIEL, *Ber. Chem. Ges.*, 19, 1886, p. 2363.

(<sup>2</sup>) R. VITTENET, *Thèse*, Dijon, 1932.

(<sup>3</sup>) J. DECOMBE et C. FOURNIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1545.

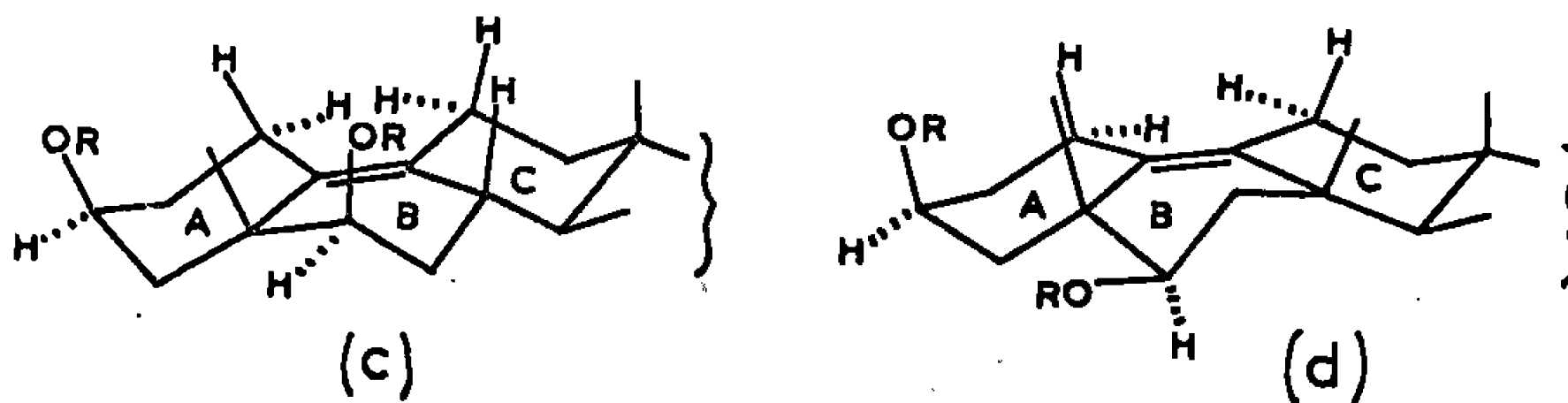
(Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences,  
6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Conformation du diacétate de Westphalen*. Note (\*) de M<sup>me</sup> MAGDELEINE MOUSSEON-CANET et M. JEAN-CLAUDE GUILLEUX, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude R.M.N. du diacétate de Westphalen (III) ainsi que celle du mono-acétate-alcool (IV) correspondant, permet de définir la conformation de ces produits et la situation des substitutions en 3 et 6, 3  $\beta$  axiale, 6  $\beta$  équatoriale (1).

En 1915 Westphalen (2), traitant le cholestane triol-3  $\beta$ , 5  $\alpha$ , 6  $\beta$ , diacétate-3.6 (I) par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique obtint un produit transposé (3) dont la structure fut élucidée en 1952 (4). Depuis cette date de nombreux travaux ont été publiés concernant notamment le rôle de la substitution en 6 sur le cours de la transposition (5).



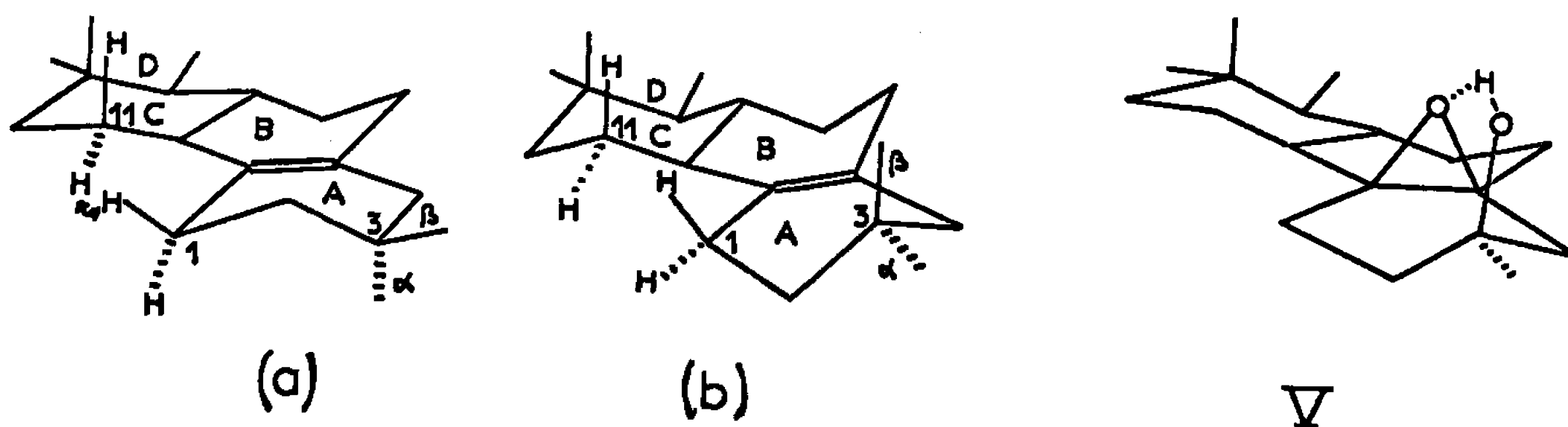
Si pour (III) la situation  $\beta$  des substituants en 3, 5 et 6 est assurée, la conformation du cycle demi-chaise B n'est pas déterminée, et par suite, la position quasi axiale ou quasi équatoriale de l'hydroxyle en 6. L'examen des modèles de Dreiding montre pour (c), conformation où la position 6  $\beta$  est axiale, un rapprochement très marqué des hydrogènes en opposition 1  $\alpha$ e et 11  $\alpha$ e distants de 1,3 Å, environ, dans cette même conformation on note un rapprochement suffisant de l'hydroxyle 6  $\beta$  axial de la double liaison 9.10 laissant prévoir une époxydation orientée (6). La conformation (c) correspond à une jonction B/C quasi *trans* (H<sub>8</sub>- $\beta$ , axial pour les deux cycles) et à une jonction B/A quasi *cis* (CH<sub>3</sub>-5  $\beta$  est axial par rapport au cycle A, équatorial par rapport au cycle B). Dans l'autre forme demi-chaise (d), les hydrogènes 1  $\alpha$ e et 11  $\alpha$ e sont alternés et distants de 1,7 Å, la substitution 6  $\beta$  est équatoriale, très éloignée de la double liaison 9.10, la jonction B/C est quasi *cis*, la jonction B/A quasi *trans*.

Les recherches poursuivies au laboratoire sur la stéréochimie de l'époxydation des alcools éthyléniques non allyliques (6) et sur le rôle dans les



systèmes flexibles des interactions H-H pour l'établissement de conformations privilégiées [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)] nous ont incités à élucider ce problème.

Rappelons les résultats conformationnels obtenus dans le cas des  $\Delta^{5(10)}$  stéroïdes et l'adoption d'une conformation préférentielle du cycle A. Un examen des modèles de Dreiding montre que l'une des deux conformations demi-chaises attendues du cycle A fait intervenir une interaction de non-liaison entre H-11  $\alpha$  équatorial et H-1  $\beta$  quasi équatorial distant de 1,8 Å environ; dans cette forme (a) le substituant 3  $\alpha$  est axial. L'autre forme (b) semble libre de tout effet de répulsion, les hydrogènes en 11 et 1 occupant une disposition alternée; dans la forme (b) un substituant 3  $\alpha$  est quasi équatorial, un substituant 3  $\beta$  est quasi axial; la forme (b) est préférentielle (<sup>7</sup>).



Les études infrarouges et R. M. N. concordent avec ces résultats. Nous-mêmes avons montré que l'alcool  $\Delta^{5(10)}$  3  $\beta$  quasi axial, formé en faible quantité, avait donné sous l'action des peracides un époxyde lié (V) suivant les prévisions [(<sup>6</sup>), (<sup>8</sup>)]. L'alcool  $\Delta^{5(10)}$  3  $\alpha$  quasi équatorial prépondérant donne naissance à un époxyde libre.

Les spectres R. M. N. du diacétate (I), du monoacétate (II), du diacétate (III) et du monoacétate (IV) ont été examinés avec une attention particulière dans la région de 5 à 7  $\tau$  où se situent les signaux des protons  $-\text{CH}(\text{OH})$  et  $-\text{CH}(\text{OAc})$ . Rappelons (<sup>9</sup>) que les protons axiaux largement couplés donnent une large bande (largeur du signal à mi-hauteur  $W_{1/2} \neq 20$  Hz) alors que les protons équatoriaux faiblement couplés donnent une bande plus étroite ( $W_{1/2} \neq 5$  à 10 Hz).

Dans la région de 5 à 7  $\tau$  le spectre R. M. N. laisserait prévoir, pour (c), deux groupes étroits de signaux correspondant aux protons 3  $\alpha$  et 6  $\alpha$  équatoriaux, et pour (d) un groupe étroit de signaux correspondant au proton 3  $\alpha$  équatorial et un groupe large de signaux correspondant au proton 6  $\alpha$  axial.

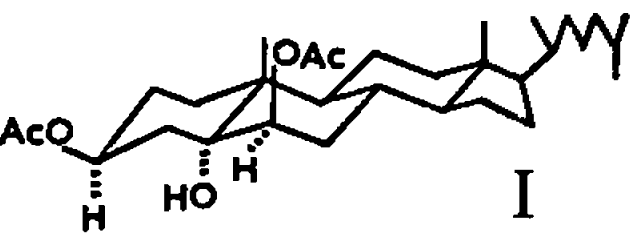
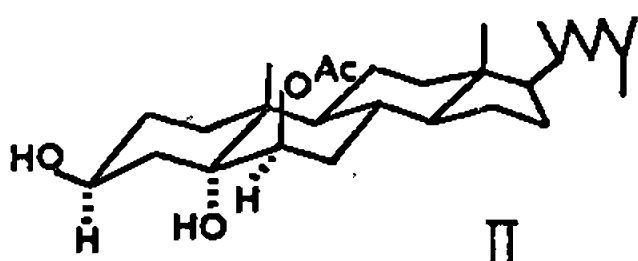
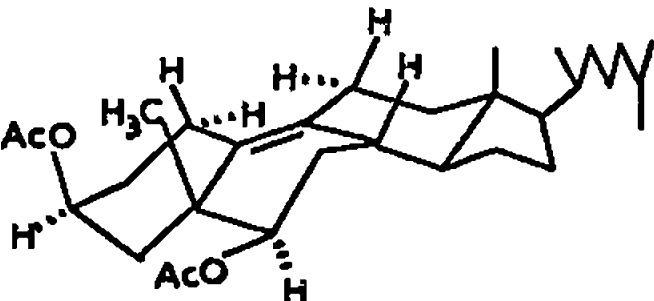
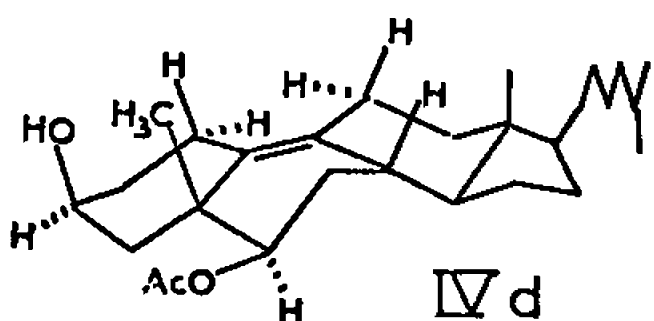
Les spectres R. M. N. de (I) et (II) s'accordent bien avec les prévisions. La saponification de (I) en (II) s'effectue préférentiellement sur l'acétate équatorial suivant les règles conformationnelles.



L'examen des spectres de (III) et (IV) donne lieu à plusieurs remarques :

1° pour (III) on note dans  $\text{CDCl}_3$  un triplet approximatif étroit centré sur  $4,91 \tau$ ,  $J_{ae} = 3,2 \text{ Hz}$ ; le même signal est observé centré à  $4,84 \tau$  dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  correspondant à un proton équatorial. On note également centré à  $5,22$  dans  $\text{CDCl}_3$  un quartet bien résolu, plus large ( $J_{ae} + J_{aa} = 15,9 \text{ Hz}$ ); ce même groupe de signaux est observé dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  à  $5,06 \tau$ , correspondant à un proton axial;

TABLEAU.

	Solvant	3 $\alpha$ -H	6 $\alpha$ -H	18-Me	19-Me	6-OAc	3-OAc
 I	$\text{CDCl}_3$	signal large $\bar{a}$ 4,84 $W \frac{1}{2} \sim 16 \text{ Hz}$	triplet approx. $\bar{a}$ 5,26 $W \frac{1}{2} \sim 5 \text{ Hz}$	9,32	8,87	7,94 - 8,0	
	$\phi \text{H}$	4,56 $W \frac{1}{2} \sim 15 \text{ Hz}$	4,92 $W \frac{1}{2} \sim 5 \text{ Hz}$	9,31	6,81	8,19 - 8,27	
 II	$\text{CDCl}_3$	signal large $\bar{a}$ 5,95 $W \frac{1}{2} \sim 20 \text{ Hz}$	triplet approx. $\bar{a}$ 5,22 $W \frac{1}{2} \sim 5 \text{ Hz}$	9,22	8,88	7,93	
	$\phi \text{H}$	pratiquement insoluble					
 III d	$\text{CDCl}_3$	triplet approx. étroit $\bar{a}$ 4,91 $J_{ea} = 3,2 \text{ Hz}$ H équatorial	quartet centre sur 5,22 $J_{ae} + J_{aa} = 15,9 \text{ Hz}$ H quasi axial	9,20	8,79	7,94 - 7,98	
	$\phi \text{H}$	triplet approx. étroit $\bar{a}$ 4,84 H équatorial	quartet centré sur 5,06 H quasi axial	9,28	8,62	8,22 - 8,26	
 IV d	$\text{CDCl}_3$	triplet approx. étroit $\bar{a}$ 5,92 $J_{ea} = 3,2 \text{ Hz}$ H équatorial	quartet centré sur 5,22 $J_{ae} + J_{aa} = 16 \text{ Hz}$ H quasi axial	9,20	8,72	7,95	
	$\phi \text{H}$	triplet approx. étroit $\bar{a}$ 6,02 H équatorial	quartet centré sur 4,97 H quasi axial	9,27	8,50	8,21	

Les glissements chimiques sont exprimés en valeur de  $\tau$

2° pour (IV), produit obtenu par saponification sélective de (III), on note le déplacement vers les champs forts  $5,92 \tau$  dans  $\text{CDCl}_3$  et  $6,02 \tau$  dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  du triplet centré dans (III) à  $4,91$  et  $4,84 \tau$ . Le groupe large des signaux du proton axial plus intensément couplé est resté inchangé.

Ces faits prouvent que la saponification de (III) en (IV) s'est exercée préférentiellement sur un acétate axial contrairement aux règles conformationnelle respectées lors du passage (I) à (II).



- La substitution 3  $\beta$  étant axiale, le triplet étroit correspond au proton 3  $\alpha$  équatorial, alors que le quartet large doit être attribué au proton 6  $\alpha$  axial conduisant à adopter la conformation (d), avec 6  $\beta$  OAc équatorial.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) La publication de l'article : *Conformation du diacétate du diol de Westphalen*, par C. R. NARAYANAN et K. N. IYER paru dans *Tetrahedron Letters*, n° 3, 1966, p. 285, nous conduit à publier nos propres résultats dans ce domaine; nous avons d'ailleurs présenté sur ce sujet une Communication devant la Société Chimique de France, Section de Montpellier, le 17 décembre 1965, avant que nous ayons pu avoir connaissance de l'article précédemment cité.

(<sup>2</sup>) T. WESTPHALEN, *Ber.*, 48, 1915, p. 1064.

(<sup>3</sup>) H. LETTRE et M. MULLER, *Ber.*, 70, 1937, p. 1947.

(<sup>4</sup>) P. BLADON, H. B. HENBEST et G. W. WOOD, *Soc.*, 1952, p. 2737; B. ELLIS et V. PETROW, *Soc.*, 1952, p. 2246.

(<sup>5</sup>) J. W. BLUNT, A. FISCHER, M. P. HARTSHORN, F. W. JONES, D. N. KIRK et S. W. YOONG, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1567.

(<sup>6</sup>) M. MOUSSERON, M. MOUSSERON-CANET et J. C. GUILLEUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3861; M. MOUSSERON-CANET et B. LABEEUW, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4225.

(<sup>7</sup>) S. C. LEVINE, N. H. EUDY et E. CONSTANCE FARTHING, *Tetrahedron Letters*, 23, 1963, p. 1517.

(<sup>8</sup>) M. MOUSSERON et J. C. GUILLEUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 581.

(<sup>9</sup>) J. I. MUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1146.

(École Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'oxydation du triose réductone par le periodate.*

Note de M<sup>me</sup> PATRICIA SZABÓ et M. LADISLAS SZABÓ, présentée par M. Jean Roche.

En solution  $10^{-4}$  molaire le triose réductone réduit trois équivalents molaires de periodate de sodium et donne deux équivalents molaires d'acide formique et un équivalent molaire de  $\text{CO}_2$ . Le dialdéhyde mesoxalique est formé comme premier intermédiaire de l'oxydation. L'iode libre n'apparaît pas dans le milieu réactionnel; des observations contraires sont dues à l'action de l'iodate qui ne se manifeste qu'en solution plus concentrée ou fortement acide.

Il est généralement admis que le triose réductone ou hydroxymalonaldéhyde est le premier produit formé lors de l'oxydation du malonaldéhyde par le periodate (<sup>1</sup>). De même, des dérivés de ce corps apparaissent quand un disaccharide possédant une liaison 1-2, 1-3 ou 1-4, ou un aldohexofuranoside, est traité avec le même réactif (<sup>2</sup>). La libération d'iode dans cette dernière réaction est tellement caractéristique que son apparition pendant l'oxydation periodique d'un aldohexoside de structure inconnue a pu être considérée comme une preuve de l'existence d'un cycle furanoïde dans cet oside (<sup>3</sup>). Le comportement du triose réductone cristallin envers le periodate semblait confirmer cette opinion, puisque Hesse et Mix (<sup>4</sup>) ont trouvé que l'iode libre apparaissait dès le début de la réaction et que deux équivalents molaires d'acide periodique étaient réduits avec la formation simultanée d'un équivalent molaire d'acide formique et d'un équivalent molaire d'acide glyoxylique; ce dernier a été isolé avec un rendement de près de 90 % sous forme de son dinitro-2.4-phénylhydrazone. Ces résultats étaient, cependant, en contradiction apparente avec ceux d'autres auteurs (<sup>5</sup>) qui ont démontré que l'acide glyoxylique réagissait avec le periodate pour former de l'acide formique et du gaz carbonique en quantités équimolaires.

Au cours de nos travaux portant sur le dosage des groupements diol vicinaux des esters phosphoriques de désoxysucres (<sup>6</sup>) nous étions amenés à réexaminer la réaction du triose-réductone avec le periodate. On sait que le produit primaire de la réduction du periodate est l'ion iodate, que l'ion iodate peut, dans certaines conditions, réagir avec des composés organiques et que cette réaction a lieu, ou non, en fonction de la concentration des réactifs (<sup>1c</sup>). Nous avons trouvé que si l'ion iodate ne réagissait apparemment pas avec le triose réductone à une concentration molaire de  $10^{-4}$ , il n'en était pas de même à des concentrations plus grandes; la réaction se manifestait alors par l'apparition d'iode libre dans le milieu réactionnel. Dès lors il était à prévoir que la libération d'iode, observée dans tous les cas mentionnés plus haut, trouvait son origine dans cette



réaction. Effectivement, lorsque l'oxydation fut conduite dans une solution  $6 \cdot 10^{-4}$  molaire en triose réductone et  $5 \cdot 10^{-3}$  molaire en periodate (le pH d'une telle solution est à peu près 3,5), aucune trace d'iode libre n'apparaissait dans la solution. Dans ces conditions trois équivalents molaires de periodates furent réduits et deux équivalents molaires d'acide et un équivalent molaire d'anhydride carbonique ont été formés.

On peut mettre en évidence les trois étapes de la réaction de l'ion periodate avec le triose réductone de la manière suivante : on sait, d'une part, que le triose réductone possède une forte bande d'absorption à  $267 \text{ m}\mu$  ( $\tau$ ) due à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et, d'autre part, qu'il se comporte comme un acide monobasique de force moyenne titrable avec une base forte ( $\tau$ ). Si l'on traite une solution  $10^{-5}$  molaire de triose réductone avec un équivalent molaire de periodate de sodium, on observe la disparition simultanée de la bande d'absorption à  $267 \text{ m}\mu$  et de celle de l'acidité. Ces changements s'expliquent par la formation de dialdéhyde mesoxalique,  $\text{OHC—CO—CHO}$ , corps neutre qui ne possède qu'une bande très faible d'absorption à  $280 \text{ m}\mu$ , due aux groupements carbonyles. Si l'on traite la solution ainsi obtenue avec un deuxième équivalent molaire de periodate, on observe l'apparition de deux équivalents molaires d'acide : le dialdéhyde mesoxalique a été scindé pour donner un équivalent molaire d'acide formique et un équivalent molaire d'acide glyoxylique,  $\text{OHC—COOH}$ . Addition d'un troisième équivalent molaire, ou d'un excès de periodate, à cette solution acide en fournit une autre, dont on peut expulser un équivalent molaire de gaz carbonique en plus des deux équivalents molaires d'acide qu'elle contient; ceci indique que l'acide glyoxylique a été oxydé pour donner un équivalent molaire d'acide formique et autant de gaz carbonique. Cette dernière réaction concorde avec les observations d'autres auteurs ( $^{1c}$ ) sur le comportement de l'acide glyoxylique envers le periodate.

Par contre, si l'on effectue l'oxydation en utilisant comme solvant l'acide sulfurique 0,1 normal (pH du milieu réactionnel environ 1,5) on observe la formation immédiate d'iode libre, même à des faibles concentrations ( $6 \cdot 10^{-4}$  molaire en triose réductone et  $5 \cdot 10^{-3}$  molaire en periodate). Le même phénomène se produit si l'on substitue l'iodate ( $\text{NaIO}_3$ ) au periodate ( $\text{NaIO}_4$ ), ou si l'on utilise le periodate en solution plus concentrée, même si la solution est moins acide (pH de 2 à 5).

Les résultats obtenus par Hesse et Mix ( $^a$ ), sont probablement dus aux conditions expérimentales qu'ils ont choisies, c'est-à-dire utilisation de l'acide periodique à une concentration  $10^{-2}$  molaire. Nous venons de démontrer qu'à cette concentration l'acide iodique ou l'ion iodate entre en réaction avec le triose réductone, donnant, probablement, de l'iodite  $\text{IO}^{-2}$ ; en raison de nos connaissances très limitées sur le comportement de cet ion nous ne pouvons pas préciser le mécanisme par lequel l'iode libre est formé. En revanche, la persistance de l'acide glyoxylique en présence de



periodate à une concentration de  $10^{-2}$  molaire pendant 24 h <sup>(1)</sup> est très difficile à réconcilier avec l'observation <sup>(2)</sup> que cet acide est rapidement détruit par le periodate à une concentration d'environ  $5.10^{-3}$  molaire.

(1) a : P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 358 et 15, 1948, p. 190;  
b : J. L. BOSE, A. B. FOSTER et R. W. STEPHENS, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3314;  
c : C. F. HUEBNER, S. R. AMES et E. C. BUBL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1621.

(2) T. G. HALSALL, E. L. HIRST et J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1427.

(3) H. G. FLETCHER, Jr., H. W. DIEHL et R. K. NESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3029.

(4) G. HESSE et K. MIX, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 2427.

(5) D. B. SPRINSON et E. CHARGAFF, *J. Biol. Chem.*, 164, 1946, p. 433.

(6) P. SZABÓ et L. SZABÓ, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2944 et Mémoires précédents.

(7) H. V. EULER et B. EISTERT, *Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate*, F. Enke, Stuttgart, 1957.

(8) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 43, 1928, p. 683.

(Institut de Biochimie, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)





## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

**CHIMIE PHYSIQUE.** — *Diffusion des électrolytes partiellement dissociés et conséquence.* Note (\*) de M. CLÉMENT COURTY, présentée par M. Georges Champetier.

Reprenant le même raisonnement que dans une précédente Note on généralise d'abord le problème de la diffusion et l'on résout le problème des potentiels de diffusion.

Considérons comme dans la dernière Note <sup>(1)</sup> un cylindre vertical de section  $S$ , ayant à la base, une solution saturée d'électrolyte  $A_nC_{n'}$ , surmontée de solvant pur. Si, à un niveau  $x$  la concentration en électrolyte est  $C$  elle est  $nzC$  pour les anions,  $n'zC$  pour les cations et  $C(1-z)$  pour l'électrolyte non dissocié;  $z$  est le coefficient de dissociation qui dépend de  $C$ . A un niveau supérieur  $x + dx$ , on aurait pour l'électrolyte non dissocié  $C(1-z) - [\partial(1-z)C/\partial x] dx$  soit :

$$C(1-z) - (1-z) \frac{\partial C}{\partial x} dx + C \frac{\partial z}{\partial x} dx.$$

Entre les deux niveaux apparaît une différence de pression osmotique  $d\pi_0$

$$d\pi_0 = \left[ (1-z) \frac{\partial C}{\partial x} dx - C \frac{\partial z}{\partial x} dx \right] kT$$

et, en raisonnant comme dans la précédente Note on trouve :

$$dn_0 = \frac{SkT}{6\pi\eta a_0} \left[ (1-z) \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial z}{\partial x} \right] dt,$$

pour le nombre de molécules non dissociées qui passent de  $x$  à  $x + dx$  pendant le temps  $dt$ ,  $\eta$  est le coefficient de viscosité du milieu,  $a_0$  le rayon de la molécule d'électrolyte supposée sphérique, ce qui est évidemment discutable. Quant aux anions et cations, suivant toujours le même raisonnement, on trouve pour les anions,  $e$  étant la valeur absolue de la charge de l'électron :

$$dn = \frac{SukT}{e} \left( z \frac{\partial C}{\partial x} + C \frac{\partial z}{\partial x} \right) \frac{n+n'}{nz} \frac{MM'}{M+n'} dt$$

et pour les cations

$$dn' = \frac{Sn'kT}{e} \left( z \frac{\partial C}{\partial x} + C \frac{\partial z}{\partial x} \right) \frac{n+n'}{n'z} \frac{MM'}{M+n'} dt$$

$z$  est la valeur de la charge de l'anion en prenant comme unité de charge  $e$ .



Ces résultats, comme ceux de la première Note, ont été acquis en admettant l'existence d'une composante du champ électrique entre deux ions de signe opposé, selon la direction du déplacement, qui valait dans la première Note

$$E = \frac{kT}{eC} \frac{\partial C}{\partial x} \left( \frac{n'M' - nM}{n\nu(M+M')} \right)$$

et qui vaut, dans celle-ci, plus générale

$$E = \frac{kT}{e} \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial x} \right) \frac{n'M' - nM}{n\nu(M+M')}.$$

Il convenait de vérifier cette expression par l'expérience. Malheureusement on ne connaît la différence de potentiel qui apparaît entre deux solutions à concentrations différentes (piles de concentration) que dans le cas le plus simple soit  $z = 1$ ,  $n = n'$ ,  $\nu = 1$ . Dans ce cas, donc, on trouve pour les ions, et non les ions-grammes (formule classique) :

$$\Delta\varphi = \frac{kT}{e} \frac{M' - M}{M' + M} \ln \frac{\varpi_1}{\varpi_2},$$

$\varpi_1$  et  $\varpi_2$  pressions osmotiques des solutions idéales de concentrations  $C_1$  et  $C_2$  avec  $C_1 < C_2$ . Pour ces solutions,  $\varpi_1/\varpi_2 = C_1/C_2$ . Mais dans le cas, que nous avons à examiner, puisque  $z = 1$ , il s'agit d'électrolyte complètement dissocié

$$C_2 = C, \quad C_1 = \left( C - \frac{\partial C}{\partial x} dx \right),$$

$$\ln \frac{\varpi_1}{\varpi_2} = \ln \frac{C - \frac{\partial C}{\partial x} dx}{C} = \ln \left( 1 - \frac{\frac{\partial C}{\partial x} dx}{C} \right).$$

Si nous posons

$$- \frac{\frac{\partial C}{\partial x} dx}{C} = \beta,$$

on peut développer en série  $\ln(1 + \beta)$ , car  $(1 + \beta)$  n'est pas négatif ici; le développement  $\beta - (\beta^2/2) + (\beta^3/3) \dots$  doit raisonnablement se limiter au premier membre,  $\beta$  étant un infiniment petit d'où

$$\Delta\varphi = \frac{kT}{eC} \frac{M' - M}{M' + M} \left( - \frac{\partial C}{\partial x} dx \right)$$

et pour le champ qui règne entre deux ions voisins, de signe opposé, et dans la direction du déplacement

$$E = - \frac{\Delta\varphi}{dx} = \frac{kT}{eC} \frac{M' - M}{M' + M} \frac{\partial C}{\partial x}$$

c'est-à-dire la valeur de  $E$  ci-dessus avec les simplifications indiquées.



Notre raisonnement étant justifié dans ce cas simple, et s'étant maintenu dans le cas général, nous pouvons penser que dans une pile de concentration à un sel  $A_nC_{n'}$  dont les ions sont de valences différentes on peut écrire :

$$\Delta v = \frac{kT}{e} \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial x} \right) \frac{n'M' - nM}{n(M + M')} dx,$$

$dx$  étant l'épaisseur de la couche de transition.

A ma connaissance, ce problème n'avait jamais été résolu.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 46.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Chaire de Chimie Physique,  
43, Bd du 11 novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)



**ÉLECTROCHIMIE. — Étude cinétique de la réaction d'électrode ion cadmium. — Amalgame de cadmium par la méthode coulomatique. Note (\*) de Mlle ANTOINETTE HAMÉLIN, présentée par M. Georges Champetier.**

Utilisant le montage coulomatique déjà décrit dans une publication antérieure, on étudie la vitesse de décharge et de dissolution de l'ion cadmium dans différents milieux. La méthode coulomatique est utilisable en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M et en milieu  $\text{HClO}_4$  0,5 M +  $\text{NaClO}_4$  0,5 M. Les coefficients de transfert et les courants d'échange sont déterminés.

La méthode et le montage utilisés pour cette Note ont déjà été décrits dans des publications antérieures traitant de la vitesse de réaction de l'ion zinc et de l'ion bismuth [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

La réaction d'électrode du cadmium est ici étudiée sur des électrodes constituées par des gouttes pendantes (<sup>1</sup>) d'amalgame de cadmium 0,2 M préparé par dissolution directe du cadmium dans le mercure à l'abri de l'air.

La contre-électrode est un cylindre de toile de platine; une nappe d'amalgame de cadmium sert d'électrode de référence. Les solutions ont été préparées à partir d'eau tridistillée et de produits purs pour analyse. Les solutions, en outre, ont été purifiées sur du charbon actif d'une grande pureté selon un procédé déjà exposé (<sup>2</sup>). La température était maintenue à  $25^\circ\text{C} \pm 1$ .

La réaction a été étudiée dans les milieux suivants :

- a.  $\text{KCl}$  1 M;
- b.  $\text{KBr}$  1 M;
- c.  $\text{KI}$  1 M;
- d.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M;
- e.  $\text{NaClO}_4$  0,5 M +  $\text{HClO}_4$  0,5 M.

Pour les trois premiers milieux cités nous n'obtenons pas de droite en portant le logarithme de la surtension en fonction du temps, ceci montre qu'on n'est pas en présence d'un phénomène de transfert de charge uniquement (<sup>2</sup>).

Par contre, pour les deux derniers milieux cités, on obtient bien des droites en portant le logarithme de la surtension en fonction du temps; on peut donc penser que dans ces deux cas un phénomène de transfert de charge seul a lieu à l'interface. Les droites extrapolées au temps nul permettent de calculer la capacité de la double couche électrochimique de la goutte pendante d'amalgame

$$C_d = \frac{CV}{|\eta|_{t=0}},$$

$C = 860$  pF;

$V = 6,039$  V;

$|\eta|_{t=0}$ , valeur absolue de la surtension à temps nul;

$C_d$ , capacité de la double couche électrochimique.



Des pentes de ces droites on déduit la résistance de transfert de charge, puis le courant d'échange à l'équilibre pour chaque concentration en ions cadmium dans la solution.

Les courbes obtenues en milieu de sulfate de sodium demi-molaire pour des concentrations 0,05, 0,5, 2,5 et 200 mM en ion cadmium sont représentées sur la figure 1.

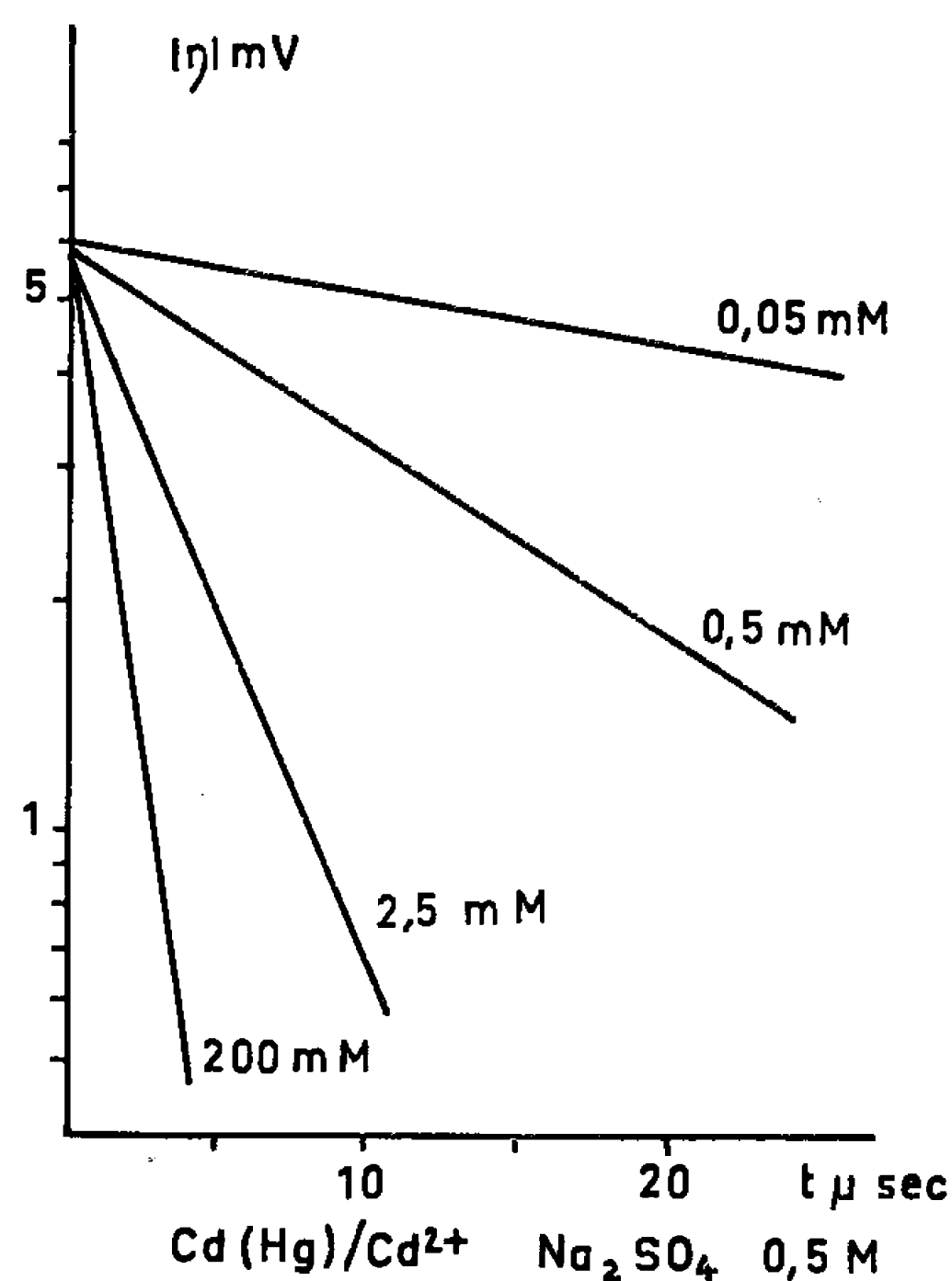


Fig. 1.

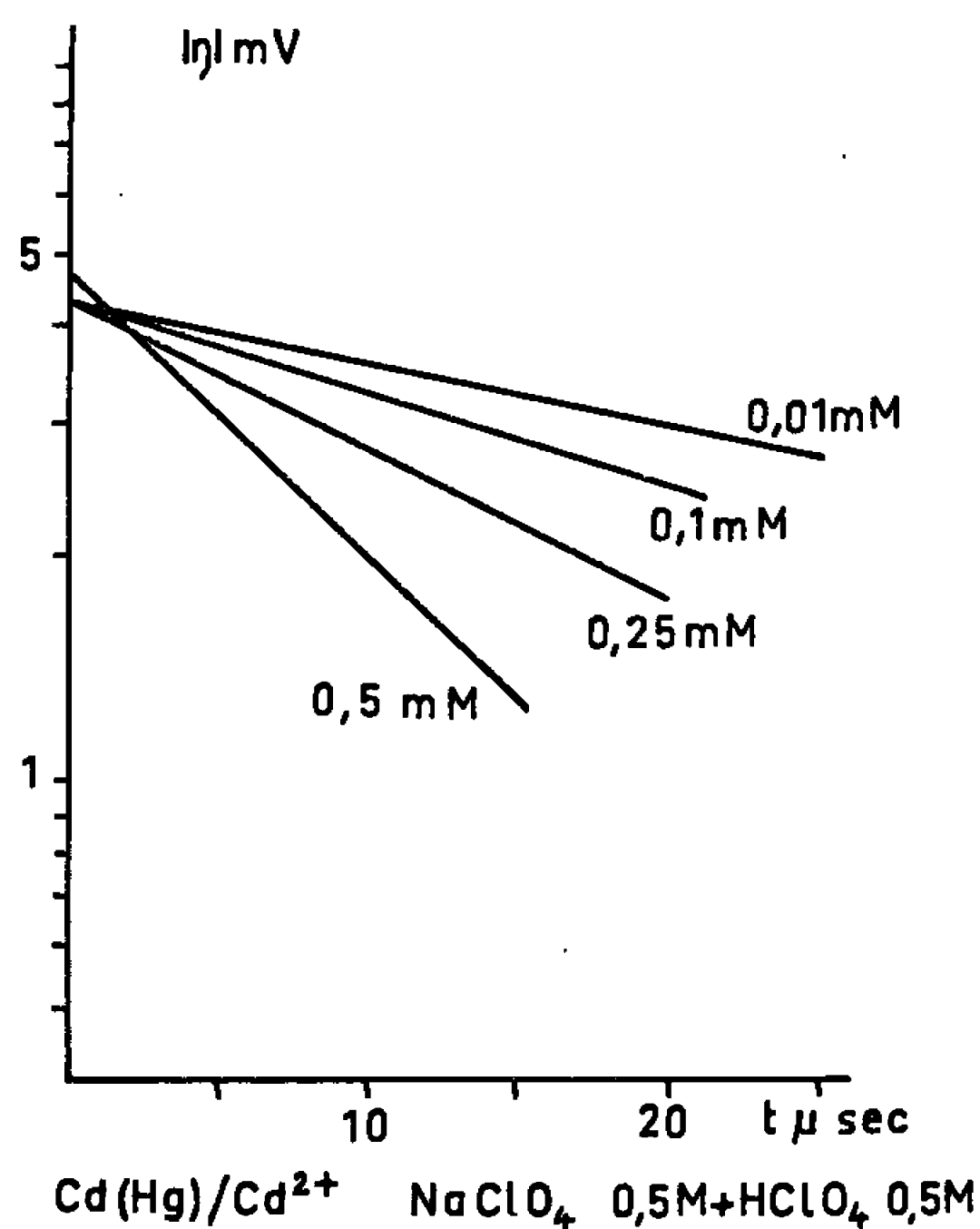


Fig. 2.

Les courbes obtenues en milieu acide perchlorique demi-molaire additionné de perchlorate de sodium demi-molaire pour des concentrations en ion cadmium 0,01, 0,1, 0,25 et 0,5 mM sont représentées sur la figure 2.

Les résultats expérimentaux déduits de ces courbes sont donnés dans le tableau I.  $I_0$  représente le courant d'échange. Le coefficient de transfert  $\alpha$  est déduit de la variation du courant d'échange en fonction de la concentration.

	$\text{Cd}^{2+}$	$C_d$ (F/cm <sup>2</sup> )	$I$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\alpha$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M .....	0,05 mM	23,7	4,8	0,5
	0,5	23,7	16,7	—
	2,5	23,7	36,7	—
	200	23,7	184	—
$\text{HClO}_4$ 0,5 M + $\text{NaClO}_4$ 0,5 M .....	0,01 mM	29,9	7,7	0,5
	0,1	29,9	11,5	—
	0,25	29,9	18,1	—
	0,5	29,9	34,7	—

L'ensemble de ce travail montre qu'en milieu de chlorure, bromure, iodure la réaction électrochimique est compliquée par un autre phénomène alors qu'en milieu sulfate et perchlorate elle est simple. Le phénomène,



qui complique la réaction, pourrait être un effet complexant ou un phénomène d'adsorption. Les résultats exposés ci-dessus sont en accord avec les travaux de H. H. Bauer, D. L. Smith et P. J. Elving (\*) qui ont étudié la variation de la cotangente de l'angle de phase en fonction de la racine carrée de la fréquence pour l'ion cadmium en milieu sulfate et en milieu nitrate. En milieu sulfate la cotangente de l'angle de phase est toujours supérieure à l'unité, ce qui permet de conclure qu'il n'y a pas d'adsorption.

Ces conclusions sont également en accord avec les résultats de A. N. Frumkin et N. S. Polyanovskaïa (†) : le maximum électro-capillaire étant nettement déplacé en milieu chlorure, bromure, iodure, alors qu'il ne l'est que très faiblement en milieu de sulfate.

*En conclusion*, il apparaît que le phénomène secondaire, qui complique la décharge des ions  $\text{Cd}^{++}$ , est une adsorption qui ne se manifeste pas en milieu sulfurique ou perchlorique.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(1) A. HAMELIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1709.

(2) A. HAMELIN, *Electrochim. Acta*, 9, 1963, p. 289-95.

(3) A. HAMELIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 362-364.

(4) J. W. ROSS, R. D. DEMARS et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 28, 1952, p. 1768.

(5) P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 66, n° 11, 1962, p. 2204.

(6) H.-H. BAUER, D. L. et SMITH et P. J. ELVING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2094.

(7) A. N. FRUMKIN et N. S. POLYANOVSKAÏA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 32, n° 1, 1958, p. 157-163.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Hauts-de-Seine.)



**ÉLECTROCHIMIE. — Contribution à l'étude expérimentale de l'oxydoréduction des sels de fer dans l'éthanenitrile.** Note (\*) de MM. **PAUL CHAMPION**, **GUY RAFFARD** et **JEAN ROYON**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de l'oxydoréduction des sels de fer dans l'éthanenitrile a été faite avec des solutions de perchlorates et de chlorures de fer.

Dans un premier cas, on a utilisé des solutions supports de perchlorates de sodium ou de lithium; dans le second cas, des solutions supports de chlorure de lithium, à force ionique constante.

Ces expériences ont été réalisées avec des teneurs en eau variables.

L'étude de l'évolution du système  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  dans l'éthanenitrile a été effectuée par coulométrie (<sup>1</sup>).

Les solutions de la forme réduite ont été préparées par dissolution anodique du fer dans la solution support.

Dans le compartiment anodique A de 50 ml d'une cellule (*fig. 1*) à trois compartiments séparés par des pastilles de verre fritté de porosité n° 3, nous fabriquons par attaque anodique d'un barreau de fer pur 99,999 %, une solution de fer ferreux de titre connu dans la solution support choisie. Cette dissolution coulométrique du fer en  $\text{Fe}^{++}$  se fait avec un rendement égal à 1 et nous n'obtenons que du  $\text{Fe}^{++}$  dans les milieux étudiés.

Cette solution est ensuite oxydée sur une anode de platine de 4 cm<sup>2</sup>, une spirale de platine indépendante du circuit d'électrolyse sert d'électrode indicatrice du potentiel rédox au cours de l'oxydation. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de comparaison E.C. du type Pleskov [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] placée dans le compartiment B.

La contre-électrode est placée dans le compartiment C. Elle est constituée d'une électrode de platine argenté plongeant dans une solution d' $\text{AgClO}_4$  N/10,  $\text{NaClO}_4$  N/10. La jonction électrolytique est assurée par l'intermédiaire d'un disque de verre fritté. Ce dispositif permet de diminuer la chute de tension aux bornes de la cellule d'électrolyse.

L'éthanenitrile anhydre et les solutions supports anhydres de  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{LiCl}$  ont été préparés suivant la méthode décrite dans une Note précédente (<sup>4</sup>). Les mesures ont été effectuées sous azote ou argon déshydraté, saturé en vapeur d'éthanenitrile anhydre pour éviter toute évaporation de la solution étudiée, ce qui entraînerait une variation de concentration.

Le montage électrique est schématisé sur le figure 1.

Nous aborderons d'abord l'étude de l'oxydoréduction du fer dans des solutions N/10 en perchlorate alcalin dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhydre. Par dissolution anodique du fer, nous fabriquons  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  M/1000, en utilisant Q coulombs.

Lors de l'essai d'oxydation de cette solution ferreuse, nous avons pu faire ces observations : Il est nécessaire de fixer le potentiel anodique à une valeur supérieure à + 0,9 V/E. C. pour obtenir un courant appréciable



alors que le potentiel d'équilibre de l'électrode avant toute oxydation est de l'ordre de  $+0,05$  V (*fig. 3 a*).

En maintenant le potentiel de l'électrode de platine sur laquelle se fait l'oxydation à  $+1,2$  V, et en suivant le potentiel d'équilibre du système, nous avons obtenu la courbe (*fig. 2 a*) qui ne présente pas d'analogie avec les courbes classiques d'oxydoréduction en solution aqueuse. Théoriquement, pour une quantité d'électricité  $q = Q/4$ , nous aurions dû obtenir

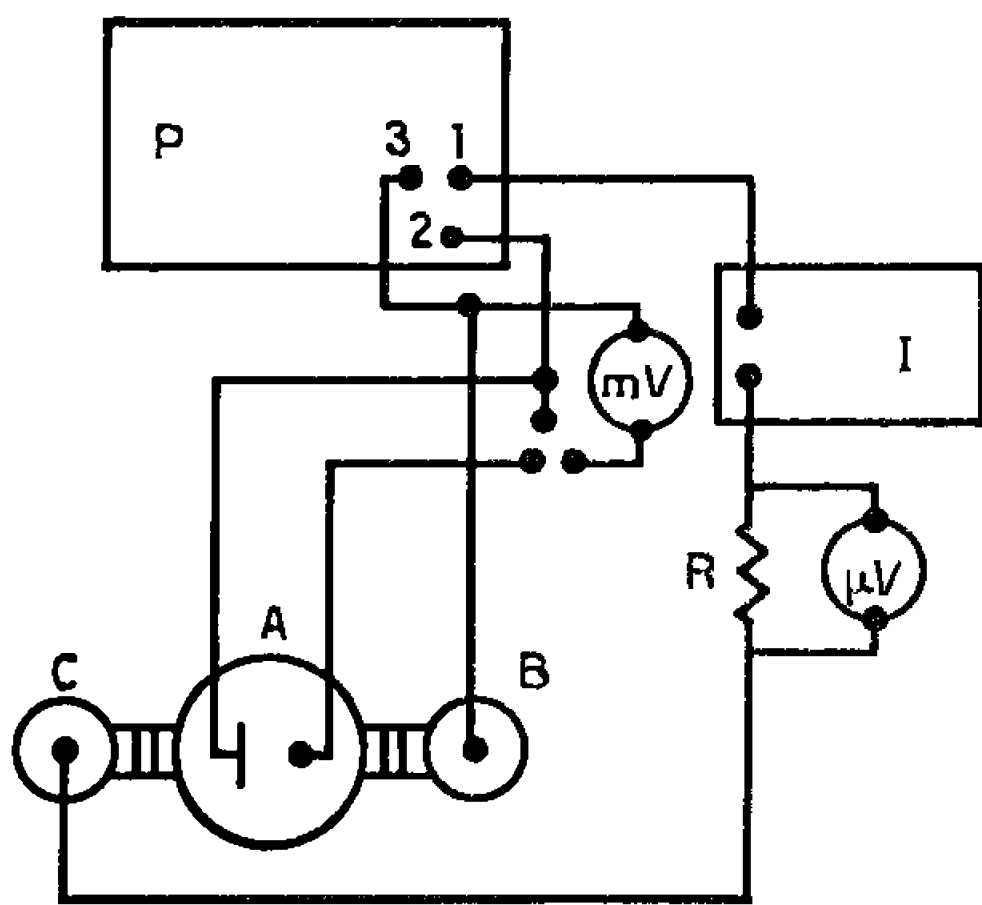


Fig. 1

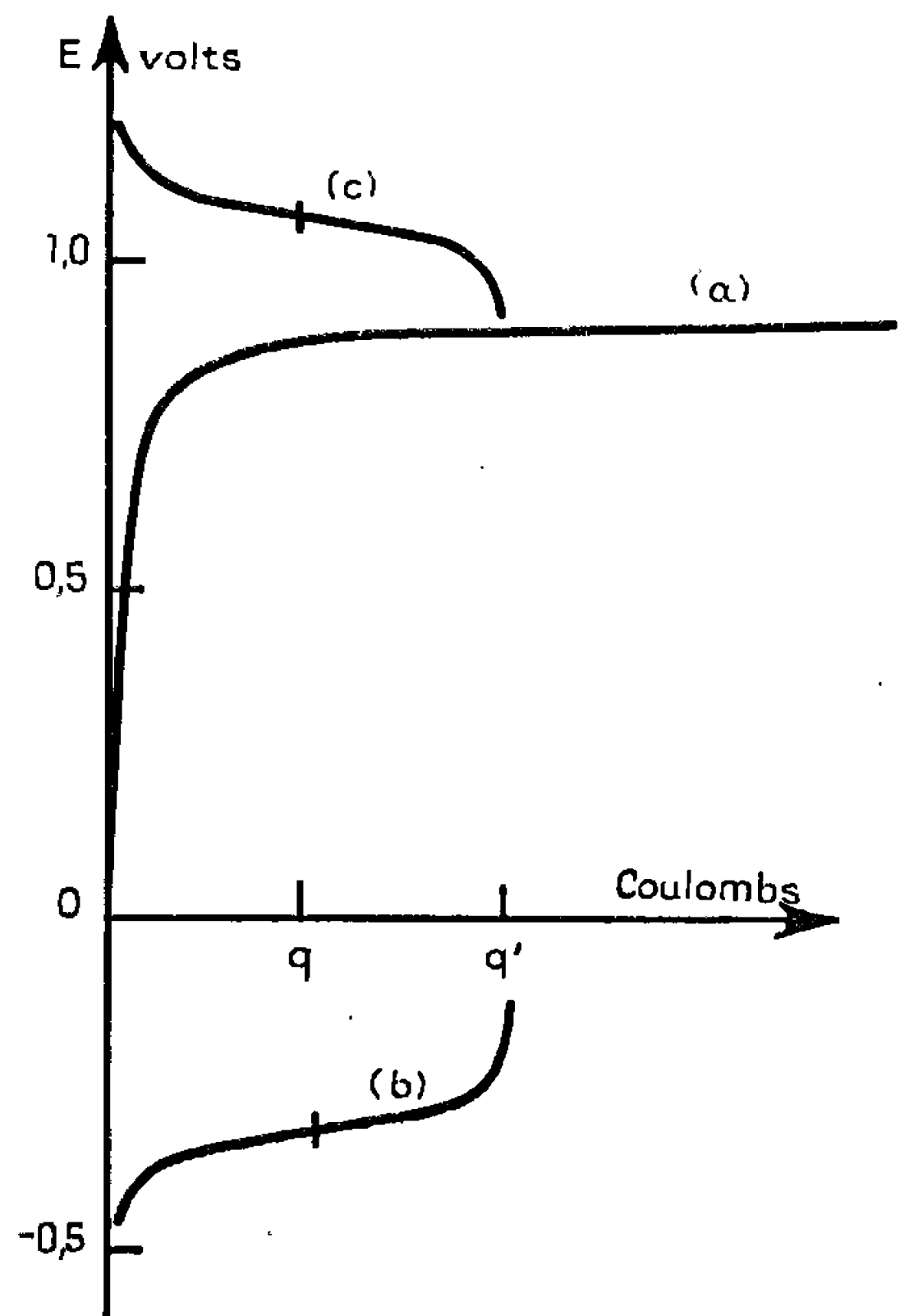


Fig. 2.

Fig. 1. — P, potentiostat PRT 2000-Tacussel; I, intégrateur IG<sub>2</sub>-Tacussel; mV, millivoltmètre S 6-Tacussel;  $\mu$ V, microvoltmètre GM 6020-Philips; R, résistance de  $1 \Omega$ ; 1, sortie contre-électrode; 2, sortie électrode commandée; 3, sortie électrode de commande.

un point d'inflexion correspondant à des concentrations égales de  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$ , et pour  $q' = Q/2$  l'oxydation aurait dû être totale; or les analyses prouvent qu'il reste beaucoup de  $\text{Fe}^{++}$  et qu'il ne s'est formé que peu de  $\text{Fe}^{+++}$ .

N'ayant pu oxyder le fer ferreux en milieu perchlorique, nous avons essayé en milieu chlorure ( $\text{LiCl } N/100$ ). Nous avons alors obtenu des courbes qui ont la forme classique de la courbe  $E = f(\text{Fe}^{++})/(\text{Fe}^{+++})$  en solution aqueuse.

L'oxydation sur électrode de platine se fait alors sans aucune surtension, le courant passe dès que l'électrode est polarisée légèrement posi-



vement par rapport au potentiel d'équilibre de l'électrode dans la solution ferreuse. La courbe (*fig. 2 b*) présente un point d'inflexion correspondant au potentiel normal apparent pour  $q = Q/4$  et le courant s'annule pour  $q' = 2q$ . Nous avons de plus vérifié que tout le fer ferreux était passé à l'état de fer ferrique.

La courbe courant-tension (*fig. 3 b*) montre que nous avons affaire à un système oxydoréducteur rapide et réversible.

La réduction du  $\text{Fe}^{+++}$  se fait aussi facilement et les courbes obtenues se superposent à celles obtenues lors de l'oxydation du  $\text{Fe}^{++}$ .

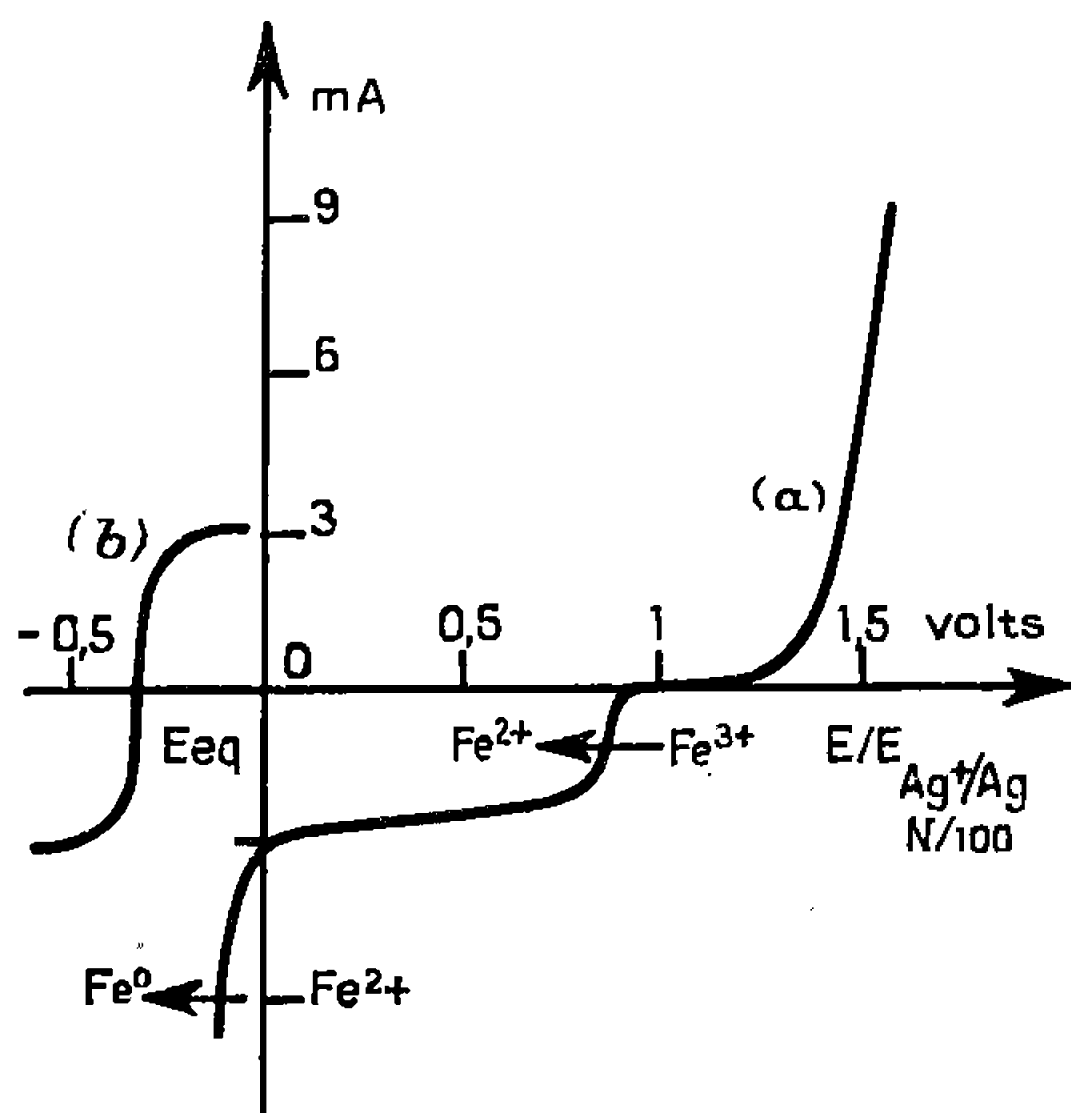


Fig. 3.

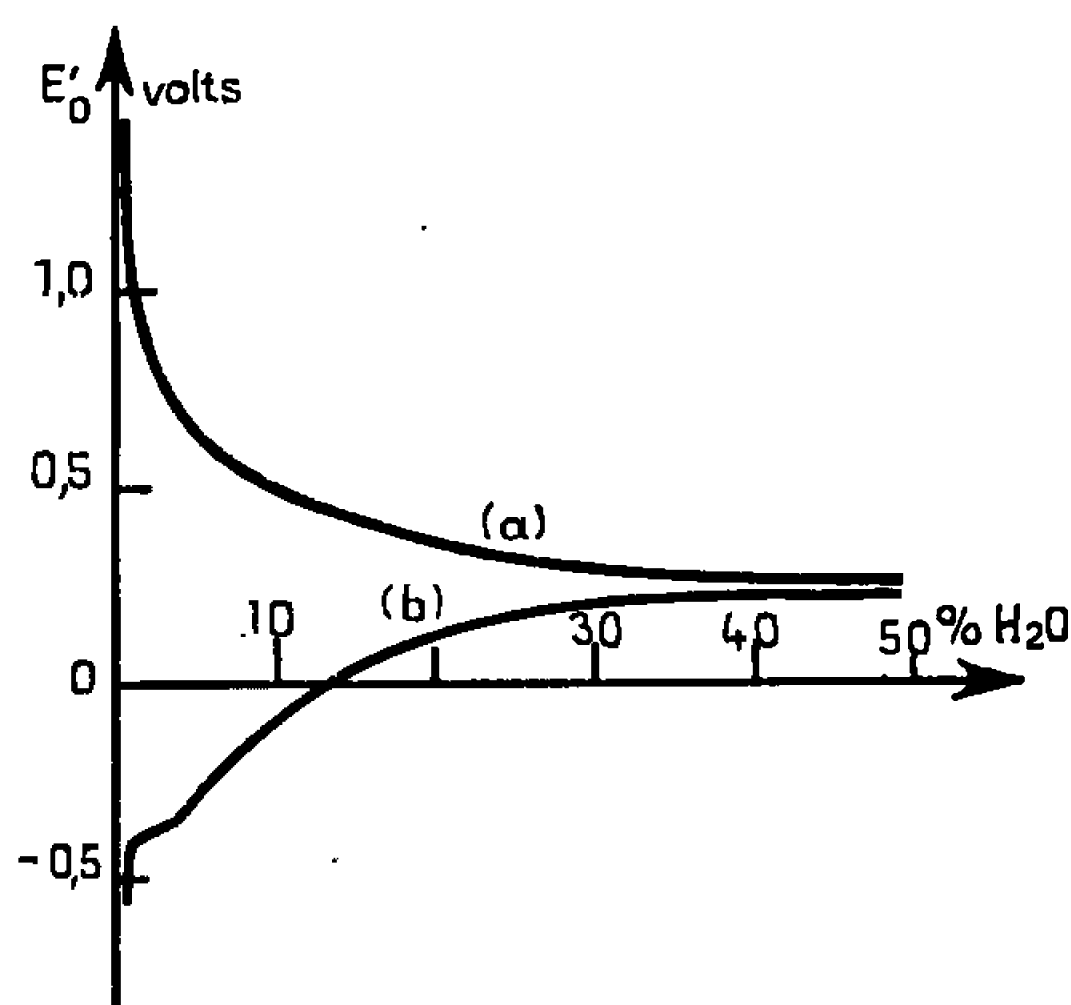


Fig. 4.

Pour une solution M/1000 en fer dans  $\text{LiClN}/100$  avec 0,025 % d'eau, nous avons obtenu un potentiel d'oxydoréduction apparent de  $E'_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = -0,325 \text{ V/E. C.}$

Nous avons pu cependant déterminer le potentiel normal apparent du fer en milieu perchlorique par réduction du  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ . Nous avons préparé cette solution de façon classique par dissolution du sel dans l'éthananitrile, le sel ayant bien sûr été déshydraté au maximum. La réduction se fait très facilement sans surtension et la courbe obtenue a la même allure que celle trouvée en milieu chlorure (*fig. 2c*). Cette réduction se fait avec un rendement égal à 1.

Il faut cependant remarquer que, pour une même teneur en eau et les mêmes concentrations qu'en milieu chlorure, le potentiel normal apparent trouvé est  $E'_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = +1,175 \text{ V/E. C.}$  Un écart de 1,5 V existe donc entre les potentiels normaux apparents en milieu chlorure et perchlorique.

Nous avons ensuite fait une étude comparée de ces deux potentiels normaux en fonction de la teneur en eau.



Nous avons obtenu les deux courbes ci-dessus (fig. 4) en portant les valeurs des potentiels normaux des solutions de fer M/1000 dans  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{LiCl}$  en fonction de la concentration en eau.

La courbe (a) du  $E'_0$  dans les perchlorates est analogue à celle obtenue par Desbarres (\*) lors de son étude du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Cette évolution de  $E'_0$  en fonction de la teneur en eau est expliquée par une variation de la solvation des ions participant à l'équilibre d'oxydoréduction et de la constante diélectrique du solvant.

En comparant les deux courbes (a) et (b), nous pouvons déduire qu'au-dessus d'une teneur en eau de 25 % le couple oxydoréducteur se comporte comme dans l'eau. En dessous de 25 %, le potentiel normal apparent en milieu perchlorique décroît lorsque la teneur en eau croît (courbe a), le phénomène est inverse dans le cas du milieu chlorure (courbe b). On peut penser à la formation de complexes dans le cas des chlorures.

Cette hypothèse semble confirmée par l'expérience suivante : si l'on ajoute progressivement dans une solution de perchlorate de petites quantités de solution de chlorure de lithium, le potentiel normal apparent évolue pour prendre finalement la valeur correspondant à celle du milieu chlorure.

Il est à noter que pour les fortes teneurs en eau nous avons été amenés, ainsi qu'il est nécessaire en milieu aqueux, à acidifier nos solutions pour éviter l'hydrolyse des sels de fer.

Nous avons remarqué d'autre part qu'une petite quantité de chlorure de lithium ajoutée à une solution perchlorique tout en abaissant le potentiel d'équilibre rendait le système réversible et qu'il devenait possible d'oxyder normalement le  $\text{Fe}^{++}$ , le palier de diffusion de la courbe courant-potentiel s'élevant en fonction de la teneur en ions chlorure.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) E. LEVARTOWICZ, *J. Chim. Phys.*, 51, 1952, p. 267.

(<sup>2</sup>) V. A. PLESKOV, *J. Phys. Chim. (U.R.S.S.)*, 22, 1958, p. 351.

(<sup>3</sup>) J. P. BILLON, *J. Electroanal. Chim.*, 1, 1960, p. 486.

(<sup>4</sup>) P. CHAMPION et J. ROYON, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4744.

(<sup>5</sup>) J. DESRARRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 50, 1961, p. 502.

(Laboratoire d'Électrochimie  
du Conservatoire National des Arts et Métiers,  
292, rue Saint-Martin, Paris, 3<sup>e</sup>.)



**ÉLECTROCHIMIE. — Conductibilité électrique dans le système oxyde de hafnium-oxyde d'yttrium à haute température.** Note (\*) de MM. **JEAN BESSON**, **CHARLES DEPORTES** et **GUY ROBERT**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  à l'oxyde de hafnium  $HfO_2$  monoclinique provoque l'apparition d'une phase cubique du type fluorite qui s'étend de 8 moles %  $Y_2O_3$  à une teneur au moins égale à 40 moles %  $Y_2O_3$ . L'étude de la conductibilité électrique en fonction de la composition entre 900 et 1600°C fait apparaître un maximum de la conductivité totale et un minimum de l'énergie d'activation de conduction pour 8 moles %  $Y_2O_3$ . Alors que la conductivité de la phase monoclinique apparaît comme partiellement électronique dans le domaine de pressions partielles d'oxygène de 1 à  $10^{-5}$  atm, la phase cubique présente une conduction ionique prépondérante, la part de conduction électronique restant inappréciable jusqu'à des pressions partielles d'oxygène très faibles.

La conduction électrique dans les systèmes d'oxydes réfractaires a fait l'objet de nombreuses études. Celles-ci sont souvent consacrées aux solutions solides lacunaires en ions oxygène à base d'oxydes de la famille du titane, en raison de l'utilisation possible de ces solutions solides comme électrolyte de piles. Les quelques travaux relatifs aux systèmes à base d'oxyde de hafnium sont très récents. Ils concernent les systèmes  $HfO_2$ -MO avec  $M = Ca, Ba, Sr, Be$  [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] et  $HfO_2$ - $La_2O_3$  (<sup>3</sup>).

Nous présentons ici les résultats d'une étude consacrée au système  $HfO_2$ - $Y_2O_3$ .

**1. Préparation et contrôle des matériaux.** — Les échantillons de différentes compositions sont préparés par réaction à l'état solide entre les poudres d'oxyde de hafnium  $HfO_2$  (pureté 99,9) et d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  (pureté 99,9). Les deux poudres sont préalablement mélangées à sec, puis pressées (3 t/cm<sup>2</sup>) et frittées à 1800°C pendant 4 h dans un four à gaz. La densité apparente des produits, calculée à partir des dimensions géométriques est de l'ordre de 80 % de la densité théorique.

Les diagrammes de poudre obtenus aux rayons X montrent la présence d'une seule phase cubique de structure fluorite à partir de 8 moles %  $Y_2O_3$ . Pour les teneurs inférieures, on observe la présence simultanée des raies caractéristiques de cette phase et de celles de la phase monoclinique correspondant à l'oxyde de hafnium. Ce résultat est analogue à celui obtenu par certains auteurs dans l'étude du système  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  (<sup>4</sup>). Le domaine de la solution solide s'étend au moins jusqu'à la teneur maximale en oxyde d'yttrium des échantillons préparés, soit 40 moles %  $Y_2O_3$ . L'étude structurale de l'ensemble du système est en cours.

**2. Mesure de la conductivité électrique totale.** — Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des échantillons parallélépipédiques de 1,5 cm de long et 0,5 cm<sup>2</sup> de section, chauffés sous atmosphère contrôlée dans un



four à résistance de rhodium, à des températures de 900 à 1600°C. Le dispositif expérimental a été décrit par ailleurs [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)]. Nous avons utilisé la méthode des « deux points », avec des électrodes constituées par des disques de Pt-Rh 10 %. Les mesures ont été effectuées, en courant alternatif, à une fréquence de 10<sup>3</sup> Hz, à l'aide de ponts d'impédance.

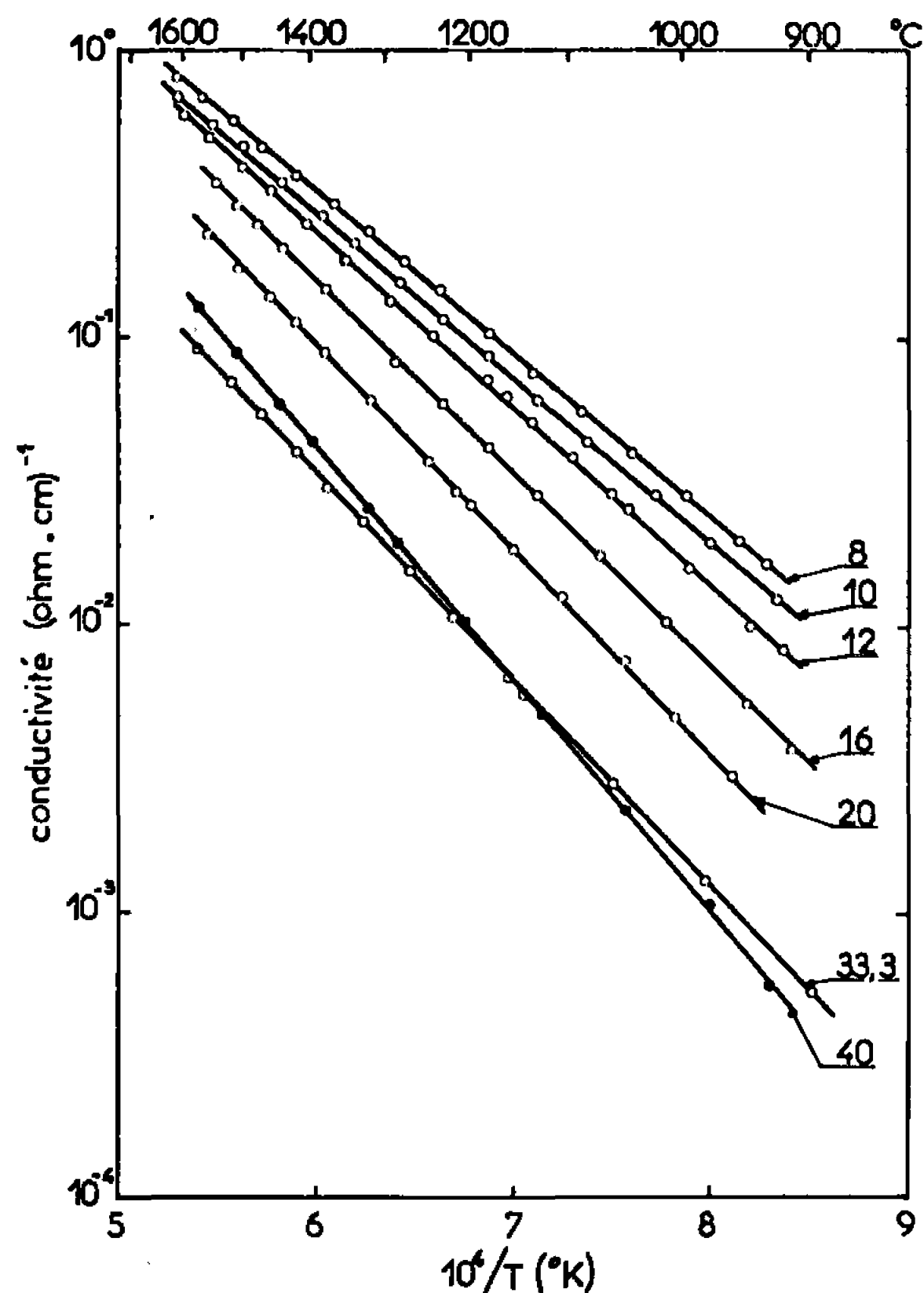


Fig. 1. — Conductivité totale en fonction de l'inverse de la température absolue pour différentes compositions.

La conductivité des différents échantillons étudiés peut être exprimée par la relation classique

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

où  $A$  est une constante,  $E$  l'énergie d'activation de conduction,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

Sur la figure 1, nous avons représenté les variations du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour différentes compositions exprimées en moles % de  $Y_2O_3$ .

La figure 2 représente les variations de la conductivité en fonction de la teneur en  $Y_2O_3$  pour différentes températures.



La figure 3 montre l'influence de la composition sur l'énergie d'activation.

Pour une teneur en oxyde d'yttrium voisine de 8 moles %  $Y_2O_3$ , on observe un maximum de la conductivité totale à toute température et un minimum de l'énergie d'activation ( $E_{\text{mini}} = 1,12$  eV).

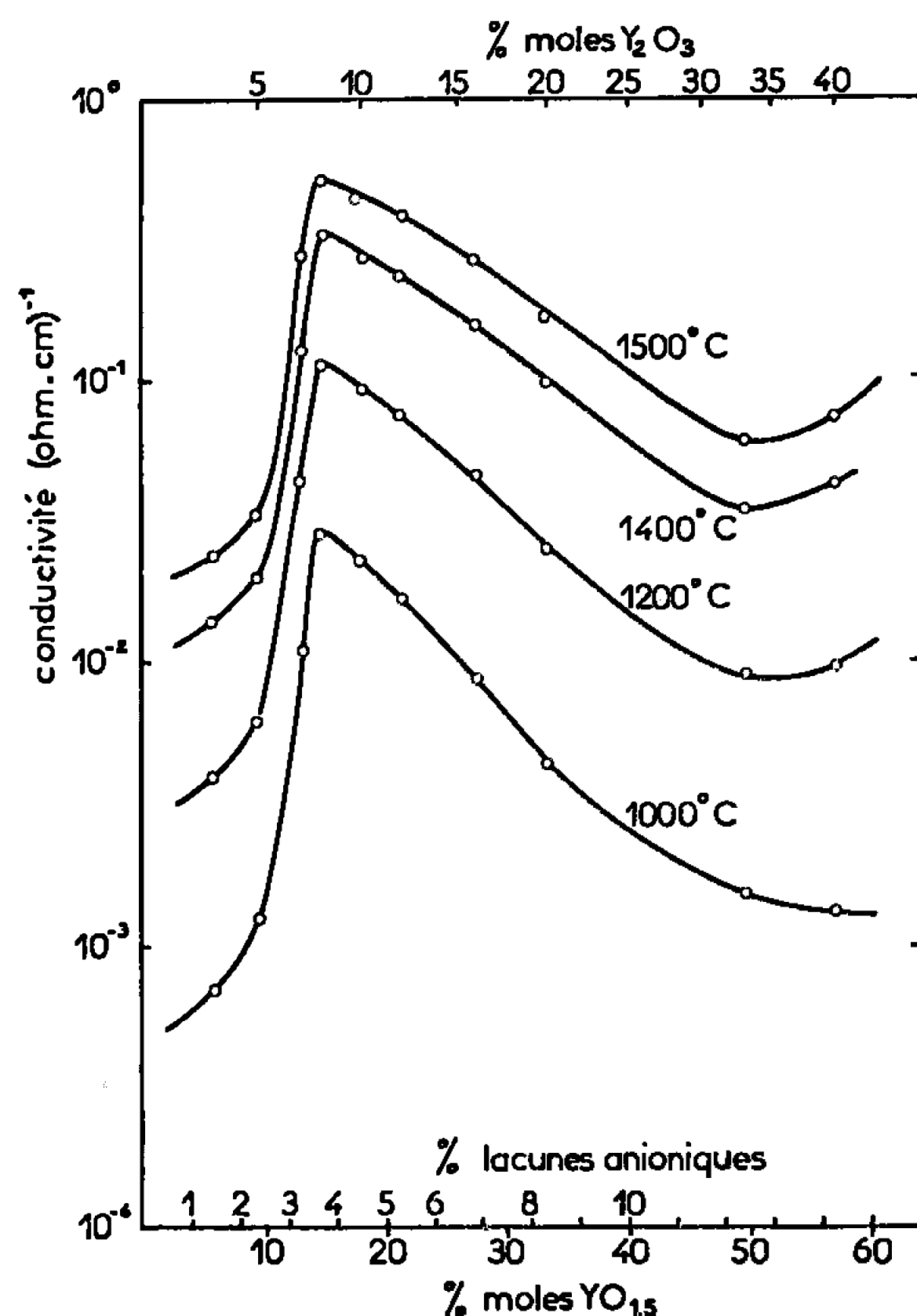


Fig. 2.

Fig. 2. — Isothermes de Conductivité.

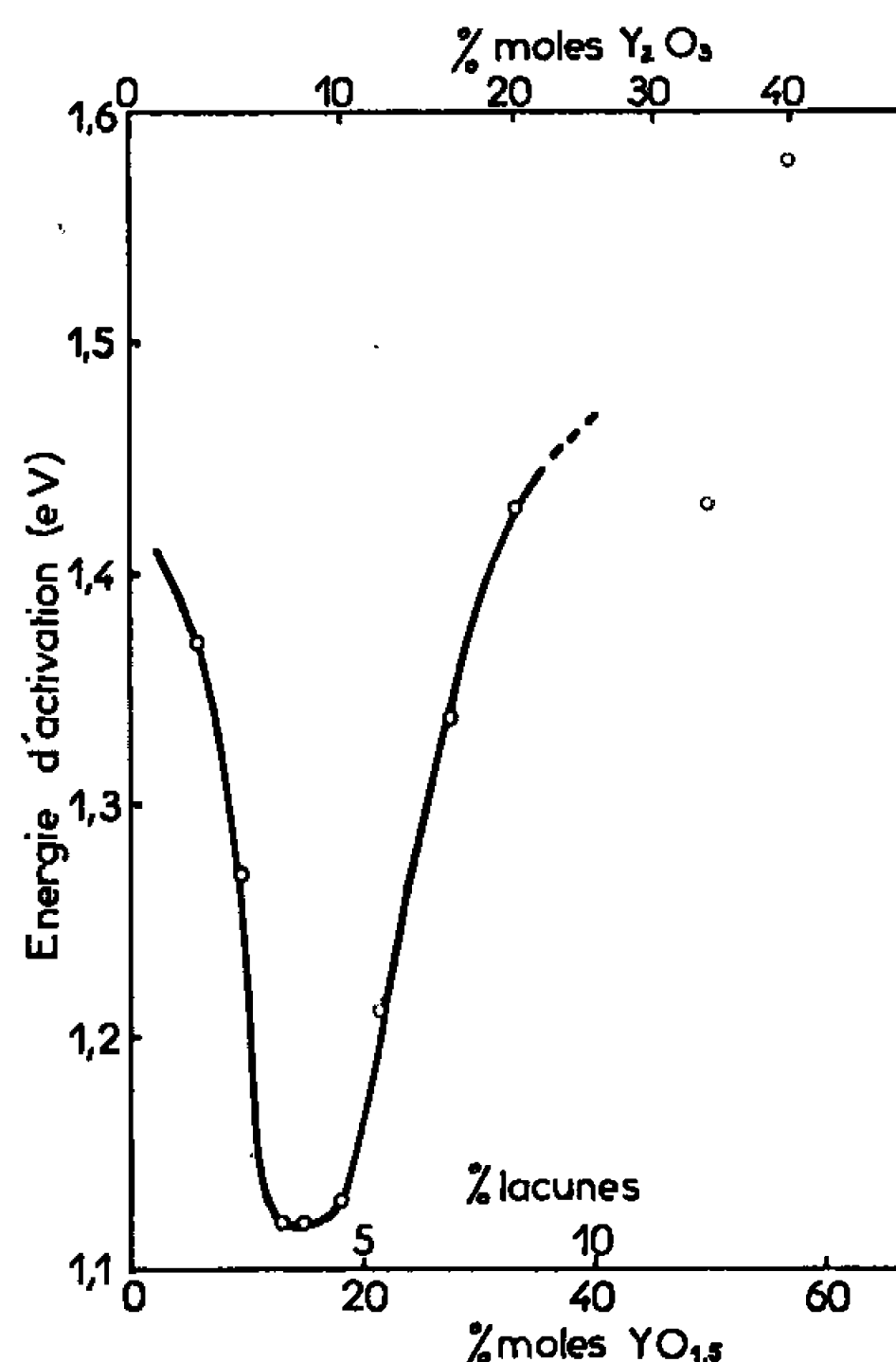


Fig. 3.

Fig. 3. — Énergie d'activation de conduction totale en fonction de la composition.

Cette composition correspond sensiblement à la limite inférieure d'existence de la phase cubique de type fluorite pure.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux trouvés par différents auteurs [(7) à (10)], dans les systèmes à base d'oxyde de zirconium.

Un minimum peu accentué de conductivité aux températures les plus élevées pour la composition 33,3 moles %  $Y_2O_3$ , laisse soupçonner la présence d'un composé défini  $2HfO_2 \cdot Y_2O_3$ . Des études cristallographiques à haute température sont en cours pour préciser ce point. D'après Perez y Jorba (11), un tel composé n'existerait pas.

3. *Étude du type de conductivité.* — Lors de l'étude de la conduction électrique totale, nous avons observé une influence de la pression partielle d'oxygène (dans l'intervalle 1 à  $10^{-4}$  atm) sur la conductivité des échan-



tillons en oxyde de hafnium pur ou de teneur en oxyde d'yttrium inférieure à 6 moles %  $Y_2O_3$  environ. Pour les échantillons plus riches en oxyde d'yttrium par contre, la conductivité totale apparaît indépendante de la pression partielle d'oxygène. Ces résultats peuvent s'interpréter en attribuant à la phase monoclinique une conductibilité au moins partiellement électronique et à la phase cubique une conduction ionique dans ce domaine de pressions partielles d'oxygène.

Afin de préciser la part de conduction ionique dans la phase cubique, sous des pressions d'oxygène beaucoup plus faibles, nous avons effectué quelques mesures de f.é.m. de piles à l'aide d'un dispositif expérimental décrit par ailleurs <sup>(\*)</sup>. Il est bien connu <sup>(12)</sup> que la f.é.m.  $E$  d'une cellule à électrolyte solide formée d'un oxyde placé entre deux électrodes où les potentiels chimiques de l'oxygène sont  $\mu_1$  et  $\mu_2$  est liée à la f.é.m. thermodynamique  $E_m$  par la relation

$$E = E_m \bar{t}_i,$$

où  $E_m = (1/F)(\mu_1 - \mu_2)$  avec ( $\mu_1 > \mu_2$ ) et  $\bar{t}_i$  est la valeur moyenne du nombre de transport ionique entre  $\mu_1$  et  $\mu_2$ .

En utilisant comme électrodes des mélanges nickel-oxyde de nickel et fer-monoxyle de fer, les valeurs des f.é.m. obtenues entre 800 et 1050°C nous ont permis de calculer un nombre de transport ionique moyen voisin de l'unité, compte tenu de la précision des valeurs thermodynamiques utilisées dans le calcul. On peut donc admettre que la conduction électrique reste essentiellement ionique jusqu'aux basses pressions partielles d'oxygène fixées aux électrodes.

Ces travaux sont poursuivis afin de déterminer la part de conduction ionique sous des pressions d'oxygène encore plus faibles.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(1) Z. S. VOLCHENKOVA et S. F. PAL'GUEV, *Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk S. S. S. R., Ural'sk. Filial* 5, 1964, p. 133.

(2) H. A. JOHANSEN et J. G. CLEARY, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 100.

(3) L. N. KOMISSAROVA, WANG KÊN-SHIIH, VIRT. I. SPITSYN et YU. P. SIMANOV, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 9, 1964, p. 383.

(4) POL DUWEZ, F. H. BROWN JR., et F. ODELL, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, p. 356.

(5) G. ROBERT, J. BESSON et C. DEPORTES, *Journées internationales des Piles à Combustibles*, Bruxelles, juin 1965 (sous presse).

(6) C. DEPORTES, G. ROBERT et C. BATTISTI, *Electronique et Automatismes*, 5, 1964, p. 194.

(7) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1783.

(8) J. M. DIXON, L. D. LAGRANGE, U. MERTEN, C. F. MILLER et J. T. PORTER, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 276.

(9) D. W. STRICKLER et W. G. CARLSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 1964, p. 122.

(10) *Ibid.*, 48, 1965, p. 286.

(11) MONIQUE PEREZ Y JORRA, *Thèse*, Paris, 1962.

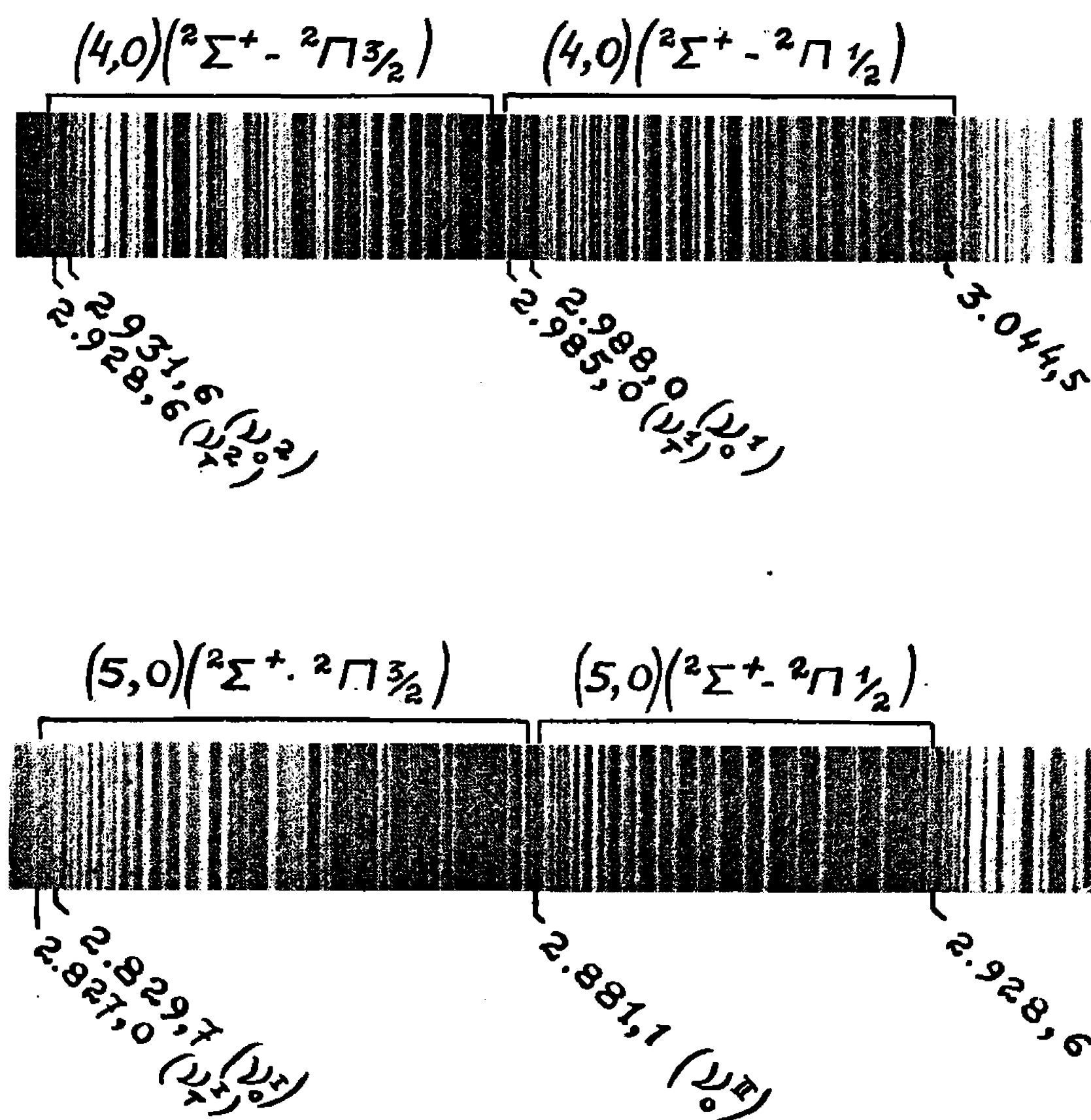
(12) K. KJURKOLA et C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 379.



SPECTROCHIMIE. — *Analyse rotationnelle des bandes (4, 0) et (5, 0) des systèmes ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}$ ) et ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}$ ) du radical libre  $\text{HCl}^\cdot$ . Note (\*) de MM. LOUIS MARSIGNY et JACQUES FERRAN, présentée par M. Georges Champetier.*

Au cours d'un précédent travail, les bandes (4, 0) et (5, 0) du système ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_i$ ) de  $\text{HCl}^\cdot$ , ont été caractérisées, en émission (1). Effectuée avec un spectrographe plus dispersif que précédemment, la présente étude permet d'en effectuer l'analyse rotationnelle et d'en préciser les origines.

*Appareillage.* — Comme précédemment, la décharge électrique haute tension est réalisée dans un tube de Geissler, sous 10 000 V environ et 1,5 kVA, en régime dynamique rapide, sous une pression de l'ordre de 1 mm de mercure.



Les spectres ont été obtenus sur plaque Kodak O a O, à l'aide d'un spectrographe « Hilger et Watts » du type Littrow (Large Quartz and Glass Spectrograph), dont la dispersion est de 4,1 Å/mm à 2 800 Å.

*Résultats.* — Chacune de ces bandes se subdivise en deux sous-bandes correspondant aux transitions ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}$ ) et ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}$ ), comportant chacune un grand nombre de raies. Le dédoublement de l'état ( $^2\Pi$ ) en ( $^2\Pi_{1/2}$ )



et ( ${}^2\Pi_{3/2}$ ), qui a pour valeur  $|644\text{ cm}^{-1}|$ , permet une observation aisée de chacune de celles-ci (<sup>2</sup>). L'état ( ${}^2\Pi$ ) de  $\text{HCl}^+$  appartient au cas (a) de Hund.

Chaque sous-bande est théoriquement formée de six branches, soit au total douze branches observables pour chaque bande (<sup>3</sup>).

$$\begin{array}{ll} ({}^2\Sigma^+ \longrightarrow {}^2\Pi_{1/2}). & ({}^2\Sigma^+ \longrightarrow {}^2\Pi_{3/2}). \\ P_1 - Q_1 - R_1 & P_2 - Q_2 - R_2 \\ P_{2,1} - Q_{2,1} - R_{2,1} & P_{1,2} - Q_{1,2} - R_{1,2} \end{array}$$

En fait, parmi ces douze branches quatre sont confondues deux à deux, ce qui simplifie notablement le problème.

$$\begin{array}{ll} Q_1(J) \sim P_{2,1}(J), & P_2(J) \sim Q_{1,2}(J), \\ R_1(J) \sim Q_{2,1}(J), & Q_2(J) \sim R_{1,2}(J). \end{array}$$

L'analyse rotationnelle des quatre sous-bandes étudiées confirme les valeurs des constantes spectroscopiques fournies dans la littérature pour  $\text{HCl}^+$  [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)] :

$$\begin{array}{l} A = -611\text{ cm}^{-1}, \\ B_v'' = 9,9163\text{ cm}^{-1}, \\ \alpha_v'' = 0,3183\text{ cm}^{-1}, \end{array}$$

et le calcul des constantes :

$$\begin{array}{l} B_{v''=0, m}'' = 9,7878\text{ cm}^{-1}, \\ B_{\text{eff}, v''=0, m}^{(1)} = 9,935\text{ cm}^{-1}, \\ B_{\text{eff}, v''=0, m}^{(2)} = 9,638\text{ cm}^{-1}, \end{array}$$

permet d'établir les seize équations du second degré, grâce auxquelles il est possible de calculer la valeur du nombre d'ondes de chacune des raies observées, dans chaque sous-bande, en fonction de la valeur du nombre quantique rotationnel J.

Nous obtenons ainsi :

*Bande (4, 0); système ( ${}^2\Sigma^+ \longrightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ ) :*

$$\begin{array}{l} P_1(J) = \nu_0^1 + 1,48 - 21,87.J + 3,96.J^2, \\ Q_1(J) = \nu_0^1 - 1,49 - 9,935.J + 3,96.J^2, \\ R_1(J) = \nu_0^1 + 1,48 + 2,00.J + 3,96.J^2, \\ R_{2,1}(J) = \nu_0^1 + 22,39 + 13,95.J + 3,96.J^2. \end{array}$$

*Bande (4, 0); système ( ${}^2\Sigma^+ \longrightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ ) :*

$$\begin{array}{l} P_2(J) = \nu_0^2 - 1,49 - 9,638.J + 3,67.J^2, \\ Q_2(J) = \nu_0^2 + 1,48 + 2,36.J + 3,67.J^2, \\ R_2(J) = \nu_0^2 + 22,39 + 14,24.J + 3,67.J^2, \\ P_{1,2}(J) = \nu_0^2 - 1,48 - 21,58.J + 3,67.J^2. \end{array}$$



Bande (5, 0); système ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}$ ) :

$$\begin{aligned} P_1(J) &= \nu_0^I + 4,22 - 21,19 \cdot J - 4,31 \cdot J^2, \\ Q_1(J) &= \nu_0^I - 1,41 - 9,935 \cdot J - 4,31 \cdot J^2, \\ R_1(J) &= \nu_0^I + 4,22 + 1,32 \cdot J - 4,31 \cdot J^2, \\ R_{2,1}(J) &= \nu_0^I + 21,11 + 12,58 \cdot J - 4,31 \cdot J^2. \end{aligned}$$

Bande (5, 0); système ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}$ ) :

$$\begin{aligned} P_2(J) &= \nu_0^{II} - 1,41 - 9,64 \cdot J - 4,01 \cdot J^2, \\ Q_2(J) &= \nu_0^{II} + 4,22 + 1,62 \cdot J - 4,01 \cdot J^2, \\ R_2(J) &= \nu_0^{II} + 21,11 + 12,88 \cdot J - 4,01 \cdot J^2, \\ P_{1,2}(J) &= \nu_0^{II} + 4,22 - 20,89 \cdot J - 4,01 \cdot J^2. \end{aligned}$$

Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, les quatre émissions étudiées se présentent sous l'aspect de quatre bandes de structure rotationnelle très nette, dégradées vers les plus grandes longueurs d'ondes. Elles sont situées dans un domaine compris entre 2 800 et 3 100 Å <sup>(1)</sup>.

Les valeurs de  $\lambda_{(A)}$  et de  $\nu_{(m-1)}$  que nous avons déterminées expérimentalement pour chacune des raies, sont en plein accord avec les valeurs calculées grâce aux formules précédentes. Nos observations se limitent à la valeur  $J = 16,5$ .

*Conclusion.* — L'analyse rotationnelle réalisée permet de déterminer l'origine des quatre sous-bandes étudiées, pour lesquelles la valeur  $\nu_0''$  est fournie par le tableau ci-dessous :

$$\begin{aligned} (4, 0) &\left\{ \begin{array}{ll} (^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}) \dots\dots\dots & \nu_0^I = 33,457 \text{ cm}^{-1} \\ (^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}) \dots\dots\dots & \nu_0^2 = 34,101 \text{ } \end{array} \right. \\ (5, 0) &\left\{ \begin{array}{ll} (^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}) \dots\dots\dots & \nu_0^I = 34,707 \text{ } \\ (^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}) \dots\dots\dots & \nu_0^{II} = 35,351 \text{ } \end{array} \right. \end{aligned}$$

Elle permet, en outre, de confirmer les valeurs, déjà connues, des constantes spectroscopiques du radical  $\text{HCl}^+$  [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>].

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> L. MARSIGNY et P. DESCHAMPS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5545.

<sup>(2)</sup> M. KULP, *Z. Phys.*, 67, 1931, p. 7.

<sup>(3)</sup> G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Co, New York, 2<sup>e</sup> éd., 6<sup>th</sup> print, 1959.

<sup>(4)</sup> F. NORLING, *Z. Phys.*, 104, 1937, p. 638 et 106, 1937, p. 177.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale  
Collège Scientifique Universitaire,  
Parc de Grandmont, Tours, Indre-et-Loire.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le faciès microfractographique de rupture d'échantillons de fer ex-carbonyle frittés en phase  $\gamma$* . Note (\*) de M. GEORGES CIZERON et M<sup>me</sup> MONIQUE OXLEY, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude microfractographique d'échantillons de fer ex-carbonyle comprimés et traités par frittage direct dans le bas du domaine  $\gamma$  ( $T < 1250^{\circ}\text{C}$ ) révèle que la rupture de ces échantillons, effectuée à basse température ( $78^{\circ}\text{K}$ ), a lieu à l'échelle des granules primitifs de la poudre, et non à l'échelle des gros grains  $\alpha$  fins visibles au microscope optique. En effet, la rupture chemine au travers des grains  $\alpha$  fins par décohésion des ponts formés entre granules. Si le traitement en phase  $\gamma$  est effectué à température égale ou supérieure à  $1300^{\circ}\text{C}$ , la fracture devient transgranulaire à l'échelle du grain  $\alpha$  final obtenu après retour de l'échantillon à la température ambiante.

Une étude antérieure du mode de rupture à basse température d'échantillons de fer frittés des temps variables en phase  $\alpha$ , a permis de conclure que la rupture peut être suivant le cas inter- ou transgranulaire (<sup>1</sup>). Le présent travail a pour objet d'étudier le comportement de frittés traités en phase  $\gamma$  à différentes températures.

Les agglomérés utilisés ont été mis en forme par compression sous  $3 \text{ t/cm}^2$  de la poudre de fer ex-carbonyle de même nature que celle employée lors de la précédente étude [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], et traités sous hydrogène électrolytique ( $200\text{--}300 \cdot 10^{-6}$  de  $\text{O}_2$ , point de rosée compris entre  $-55$  et  $-75^{\circ}\text{C}$ ). La durée du traitement thermique variait de 15 mn à 48 heures à différentes températures du domaine  $\gamma$ . Le séjour en phase  $\alpha$ , pendant le chauffage des échantillons, a seulement été de 15 mn, donc trop court pour provoquer un grossissement du grain ou une densification notable. Après refroidissement à la température ambiante, ces échantillons ont été plongés dans l'azote liquide, puis rompus. Des répliques au carbone des surfaces de rupture ont été préparées et examinées au microscope électronique.

Tous ces échantillons ont présenté des faciès de rupture apparemment intergranulaire, quelle que soit la durée du traitement en  $\gamma$ , du moins pour une température de traitement comprise entre  $920$  et  $1250^{\circ}\text{C}$ . On n'observe pas d'indice classique de fragilité transgranulaire (rivière), ou de modification du type de rupture en fonction du temps de traitement (*fig. 1 a et b*). On note de plus la présence de « striations », comme dans le cas du frittage en  $\alpha$  (*fig. 2*). L'observation de ces microfractographies montre que la taille moyenne des « grains » varie de  $5$  à  $10 \mu$ , alors que la micrographie optique révèle que la taille des grains  $\alpha$  est de  $40$  à  $100 \mu$  (*fig. 3*). Une étude plus détaillée de la propagation de la rupture a donc semblé nécessaire pour tenter d'expliquer ces observations contradictoires.

Dans ce but, des échantillons ont été traités en  $\gamma$  dans les conditions mentionnées ci-dessus. Ils ont été ensuite polis sur l'une de leurs faces et oxydés de façon ménagée afin de former des couches d'oxyde épitaxiques colorant les différents grains (<sup>3</sup>); ils ont enfin été fracturés à la température de l'azote liquide. Après rupture, les deux parties des échantillons ont été rapprochées; l'observation au microscope optique des deux bords





Fig. 1 a.



Fig. 1 b.

Fig. 1 a. — Échantillon fritté 6 h à 930°C sous hydrogène ( $G \times 5000$ ).  
 Fig. 1 b. — Échantillon fritté 48 h à 930°C sous hydrogène ( $G \times 5000$ ).



Fig. 2.

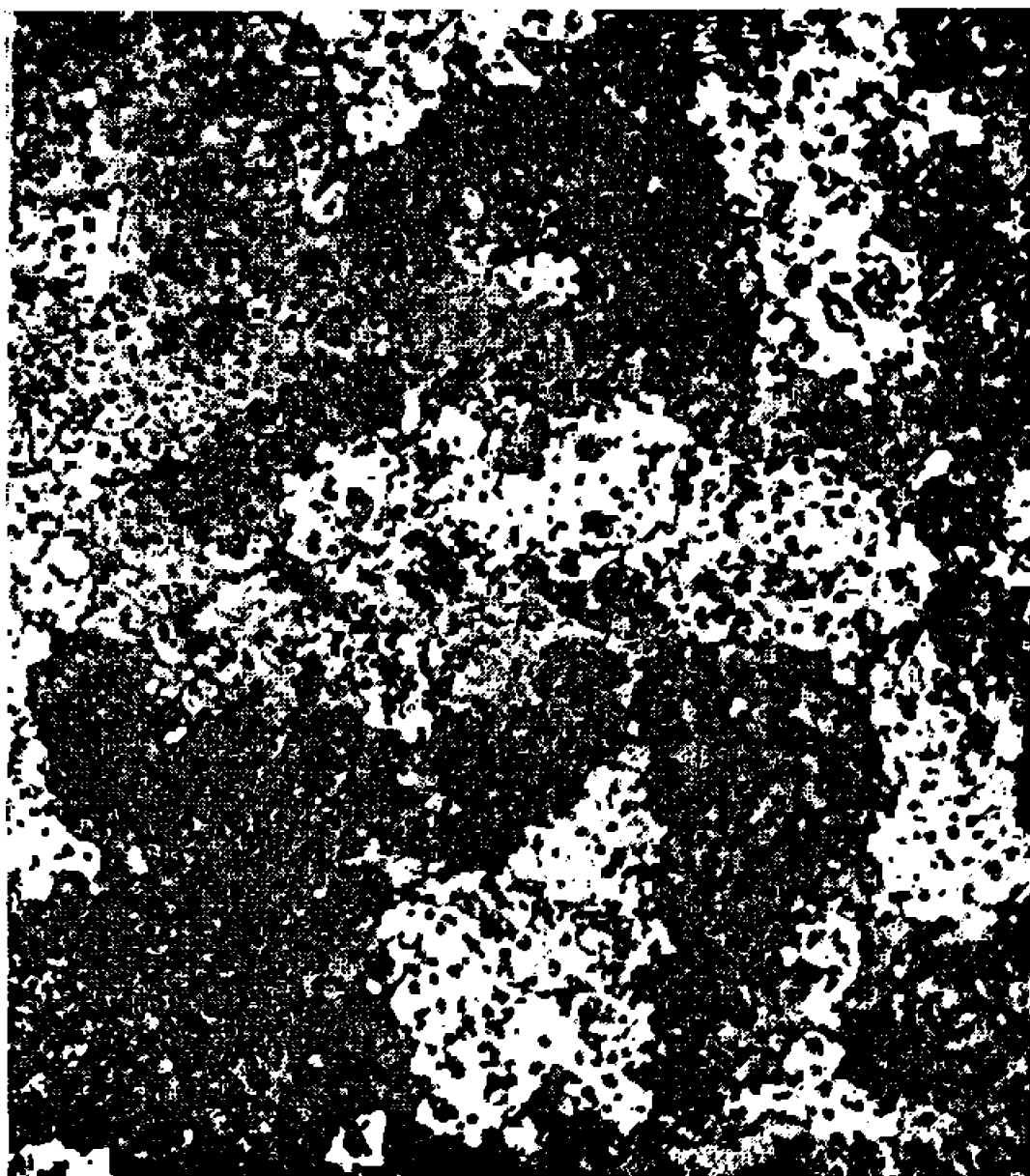


Fig. 3.

Fig. 2. — Échantillon fritté 48 h à 930°C sous hydrogène ( $G \times 12500$ ).  
 Fig. 3. — Échantillon fritté 48 h à 930°C sous hydrogène ( $G \times 120$ ).

de la fracture montre que celle-ci traverse les grains  $\alpha$  fins (fig. 4). Il ne peut donc s'agir d'une rupture intergranulaire classique (puisque la micrographie optique révèle une propagation transcristalline de la fissure) ni d'une rupture transgranulaire traditionnelle (puisque la micro-



graphie électronique montre la présence de « grains » et l'absence de rivières ». Ceci conduit à formuler une autre hypothèse basée sur les faits suivants :

— l'observation micrographique plus détaillée de ces échantillons montre la persistance des contours des granules de la poudre de départ au sein des grains  $\alpha$  finaux <sup>(4)</sup>;

— les clichés de Debye et Scherrer en retour montrent seulement des taches dispersées sur les anneaux, ces taches étant fragmentées. Ceci confirme que les grains  $\alpha$  finaux sont assez gros et de plus polygonisés <sup>(5)</sup>.



Fig. 4.



Fig. 5.

Fig. 4. — Échantillon fritté 6 h à 930°C sous hydrogène ( $G \times 300$ ).

Fig. 5. — Échantillon fritté 20 h à 1300°C sous hydrogène ( $G \times 5000$ ).

On peut donc supposer qu'à la faveur de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$ , les nouveaux grains  $\gamma$  formés englobent rapidement plusieurs granules encore en voie de soudure. Les joints primitivement situés dans les ponts de soudure disparaissent, ou laissent place par endroit à des sous-joints. Il en est de même au passage inverse  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Par suite, la rupture peut très bien cheminer au travers des grains  $\alpha$  finaux, mais par décohésion entre granules; la rupture des ponts de soudure est logique du fait qu'ils constituent des zones de moindre résistance (ils sont en effet bordés latéralement de pores).

Compte tenu de cette hypothèse, le mode de rupture particulier observé ici pourrait être dénommé plus justement « rupture intergranules ».

Il est intéressant de mentionner que la rupture demeure du type « intergranules » aussi bien si l'on accroît la pression appliquée à la poudre de départ (10 t/cm<sup>2</sup> au lieu de 3 t/cm<sup>2</sup>), que si l'on soumet les frittés à des



cyclages répétés de part et d'autre du point A<sub>3</sub> au cours du frittage. On sait que ces deux types d'expériences permettent une accélération de l'élimination des pores :

- dans le premier cas, par diminution de la porosité initiale présente;
- dans le second cas, par migration des joints et balayage concomitant des pores.

Ceci permet de conclure que la porosité résiduelle présente n'est pas le facteur principal qui conditionne le mode de rupture observé.

En dernier lieu, si le traitement en phase  $\gamma$  est effectué à 1300°C ou au-delà, le type de fracture devient sans ambiguïté transgranulaire (*fig. 5*). Ce résultat s'explique du fait que l'observation micrographique de tels frittés montre que la structure a nettement évolué : porosité fortement réduite, joints de grain quasi rectilignes, distribution presque uniquement intragranulaire des pores et disparition totale des contours des granules primitifs. Cette évolution est la conséquence d'une réaccélération du retrait en haut de la phase  $\gamma$  <sup>(2)</sup> par suite de l'accroissement très notable du coefficient d'autodiffusion en volume.

*En conclusion*, on peut dire qu'il existe une température de transition dans le domaine  $\gamma$ , au-delà de laquelle la rupture de type « intergranules » devient transgranulaire (du moins pour une durée maximale du frittage de 48 h).

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(1) M<sup>me</sup> M. OXLEY et G. CIZERON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3100.

(2) M<sup>me</sup> M. OXLEY et G. CIZERON, *Int. J. Powd. Met.*, 2, 1965, p. 15.

(3) G. CIZERON et M<sup>me</sup> J. S. MITTICH, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1177.

(4) G. CIZERON, *Thèse*, Paris, 1957.

(5) G. CIZERON et P. LACOMBE, *Rev. Met.*, 53, 1956, p. 819.

(Centre de Recherches Métallurgiques  
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris,  
60, Boulevard Saint-Michel, Paris, 6<sup>e</sup>.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Compression de monocristaux de béryllium parallèlement à l'axe C.* Note (\*) de MM. **ROGER LE HAZIF** et **JEAN-MICHEL DUPOUY**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a comprimé des monocristaux de béryllium parallèlement à l'axe C entre l'ambiante et 600°C. On n'a pas observé de glissement pyramidal ayant une direction hors du plan de base. Les traces observées au-dessus de 400°C sont bien expliquées par un glissement  $\{10\bar{1}\} \times \langle 11\bar{2}0 \rangle$ .

Le béryllium, fragile à l'ambiante, est ductile au-dessus de 300°C. Cette transition est communément attribuée à l'apparition d'un nouveau mode de glissement dont la direction aurait une composante selon l'axe C [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)].

On peut vérifier l'existence d'un tel mode de glissement en effectuant des compressions parallèlement à l'axe C. En effet, dans ces conditions le glissement basal et le glissement prismatique ne peuvent pas se produire car il n'existe aucun cisaillement sur les plans correspondants; d'autre part le maillage n'est pas possible non plus (il le serait en traction suivant l'axe C). Il est par conséquent théoriquement possible de mettre en évidence un nouveau glissement dans ces conditions. Garber et coll. (<sup>3</sup>) ont déjà effectué de tels essais et ont attribué l'existence d'une certaine plasticité au-dessus de 450°C à un glissement  $\{11\bar{2}4\} \times \langle 11\bar{2}3 \rangle$ . Cette interprétation paraît hâtive car les plans  $\{11\bar{2}4\}$  ne contiennent pas de direction  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ . On a donc tenté d'effectuer des expériences analogues dans des conditions aussi bien définies que possible.

Il est essentiel de contrôler avec une grande précision l'orientation des échantillons, d'assurer un très bon parallélisme des faces de compression, de maintenir une direction de compression rigoureusement perpendiculaire à celles-ci et enfin d'être en mesure de détecter des déformations extrêmement faibles. On a utilisé les diagrammes de pseudo-Kossel (<sup>4</sup>) qui permettent d'atteindre une précision dans l'orientation de 3 à 4 minutes d'arc, le parallélisme des faces a été contrôlé à moins de 3 minutes, le montage de compression utilisé garantit la direction à quelques secondes, enfin la mesure des déformations est effectuée à l'aide de capteurs de déplacement détectant le micron.

Les échantillons sont découpés par électroérosion dans des monocristaux obtenus par la méthode de Czochralski et les faces latérales sont polies électrolytiquement. Les observations sont les suivantes :

— A l'ambiante, les échantillons se déforment élastiquement jusqu'à la rupture qui se produit pour des charges de l'ordre de 120 à 135 kg/mm<sup>2</sup>.

— Dans le domaine de température 200-400°C on observe quelques traces de glissement dévié et des traces de glissement basal de plus en plus ondulées lorsque la température augmente (fig. 1).



— Dans le domaine de température 400-600°C on observe en plus des traces signalées plus haut, des traces obliques de direction variable (fig. 2).

Dans les deux derniers cas ces aspects micrographiques s'observent jusqu'à la rupture qui se produit par clivage sur le plan de base et un plan prismatique de deuxième espèce du type  $\{11\bar{2}0\}$ , après des allongements très faibles. La présence de traces de glissement basal est attribuée au fait que l'orientation des échantillons n'est pas parfaite malgré les précautions prises (erreurs sur le parallélisme, sur l'orientation, présence possible de sous-joints non détectés, etc.). Les autres lignes de glissement observées sur la figure 2 ne sont pas des traces de glissement pyramidal de direction

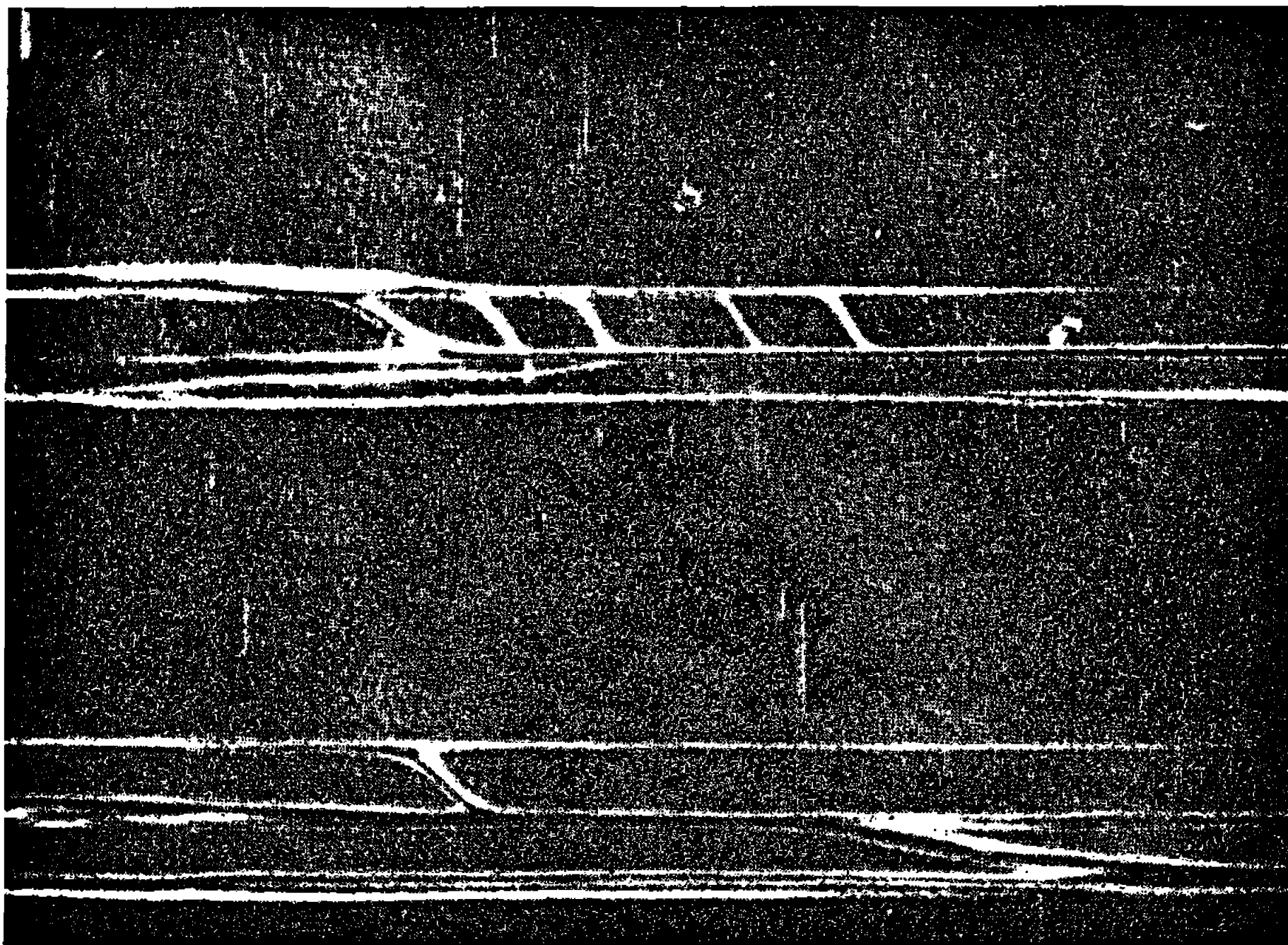


Fig. 1. — Échantillon comprimé à 367°C. ( $G \times 165$ .)

$\langle 11\bar{2}3 \rangle$  mais simplement des traces de glissement du type  $\{10\bar{1}x\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Un tel glissement ne devrait pas se produire si les échantillons étaient parfaitement orientés mais, de même que pour le glissement basal, de faibles désorientations peuvent suffire à l'activer. Cette interprétation est fondée sur les faits suivants :

— Les traces de glissement sont d'autant plus rares que les échantillons sont mieux orientés alors que le glissement pyramidal de direction  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$  ne serait pas affecté par un changement d'orientation de quelques minutes.

— La limite élastique est extrêmement difficile à détecter ce qui est en accord avec une direction de glissement presque perpendiculaire à l'effort.

— Sur des échantillons nettement désorientés (1 à 2°) où une seule des directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  est possible on observe uniquement des traces parallèles à celles du plan de base sur la face latérale de l'échantillon de



type  $\{10\bar{1}0\}$ . Sur l'autre face latérale de type  $\{11\bar{2}0\}$  on observe à la fois des lignes basales et des lignes obliques. Ceci est en accord avec un mélange de glissement basal et de glissements  $\{10\bar{1}x\}$ .

— Aucune dislocation de vecteur  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$  n'a pu être décelée au microscope électronique dans les lames minces découpées dans des échantillons comprimés.



Fig. 2. — Échantillon comprimé à 440°C. ( $G \times 165$ .)

— Enfin si les traces obliques étaient dues à un glissement pyramidal  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$  ceci signifierait qu'il nécessite des contraintes critiques résolues très élevées car les charges appliquées pour les produire dans des échantillons bien orientés sont très fortes et le facteur géométrique  $\cos\psi \cos\lambda$  est grand. Or, on observe des traces de glissement analogues sur des échantillons très désorientés (plan de base à 45°) alors que les contraintes résolues sur les systèmes possibles à direction  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$  sont faibles.

En conclusion le glissement pyramidal de direction  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$  n'a pas été observé dans le béryllium comprimé suivant l'axe C entre l'ambiante et 600°C. Par contre toutes les observations sont en accord avec l'existence d'un glissement sur une famille de plans de type  $\{10\bar{1}x\}$  dans la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et qui devient facile à activer à partir de 400°C.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) D. Mc LEAN, *Conférence sur la métallurgie du béryllium*, Grenoble 1965.

(2) H. CONRAD, *Conférence sur la métallurgie du béryllium*, Grenoble, 1965.

(3) R. I. GARBER, I. A. GINDIN et YU. V. SHUBIN, *Sov. Phys. Solid State*, 5, 1963, p. 315.

(4) J. M. DUPOUY, J. P. POIRIER, M<sup>me</sup> J. ANTOLIN et Y. ADDA, *J. Mat. Nucl.*, 12, 1964, p. 277.



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'une forme pulvérulente très active des métaux alcalino-terreux. Application à la polymérisation des monomères vinyliques* <sup>(1)</sup>. Note (\*) de MM. VICTOR SINN, BERNARD FRANÇOIS, M<sup>lle</sup> NICOLE MAYER et M. JACQUES PARROD. présentée par M. Georges Champetier.

Le calcium, le strontium et le baryum, chauffés vers 1100°, forment une fumée, lorsqu'on entraîne leurs vapeurs par un courant d'argon préalablement purifié; les fines particules métalliques sont ensuite retenues par de la laine de fer ou des billes de verre. Sous cette forme, l'activité des alcalino-terreux est très grande. A la dose de 1 % ils provoquent, dès la température ordinaire, la polymérisation de divers monomères : méthacrylate de méthyle, chlorure de vinyle, acrylonitrile, styrène, isoprène, avec des rendements élevés.

Les métaux alcalino-terreux n'avaient pas été utilisés, jusqu'à ces dernières années, comme promoteurs de polymérisation <sup>(2)</sup>. Ils sont, en effet, inactifs si l'on ne prend soin de les diviser, et, par ailleurs, leur surface paraît très sensible à des traces d'impuretés.

Nous décrivons un procédé nouveau de division à l'état de fines particules qui donne d'excellents résultats. Il consiste, en principe, à entraîner la vapeur du métal fortement chauffé, par un courant d'argon. Dès que celui-ci se refroidit, il en résulte une fumée; le métal est ensuite retenu par un tampon de laine de fer ou par des billes de verre; il peut l'être aussi par barbotage dans un solvant inerte, tel que l'hexane.

La simple distillation dans le vide ne donnerait qu'une masse compacte, collée aux parois.

Afin d'obtenir un métal alcalino-terreux de grande activité, des précautions rigoureuses s'imposent; elles concernent particulièrement la pureté de l'argon. Celui-ci doit être exempt, non seulement d'eau et d'oxygène, mais aussi d'azote; la simple diffusion de l'air au travers de joints en caoutchouc suffit à le souiller. D'autre part, la température nécessaire à l'évaporation du métal atteignant 1100°C, il faut faire un choix judicieux parmi les matériaux. L'expérience nous a montré que les oxydes fondus, tels que l'alumine ou la zircone, sont attaqués fortement dans toute leur masse, alors que l'acier inoxydable 18/8 résiste parfaitement, pendant des semaines, aux vapeurs métalliques.

Voici la technique que nous utilisons maintenant. La figure 1 représente le four et ses accessoires. La nacelle en acier inoxydable (I), contenant le métal à vaporiser (J), est placée dans le tube également en « inox » (E). Afin d'éviter que celui-ci ne soit attaqué par l'oxygène de l'air, il est entouré d'un manchon en « mullite » (D), l'espace annulaire étant rempli d'argon. L'étanchéité de cet espace est assurée par deux presse-étoupes (F et F'); la tubulure (G) le met en relation avec une pompe à vide par le robinet (M) et avec un réservoir d'argon (L). La température du four est maintenue constante, grâce au système régulateur K, commandé par le couple (C).



Précisons que dans l'appareil en cours de fonctionnement, la nacelle longue de 20 cm et haute de 2 cm, contient jusqu'à 100 g de métal brut.

Le courant d'argon très pur qui entraîne le métal (J) entre par N' et sort par N; le circuit qu'il parcourt et les dispositifs complémentaires sont représentés sur la figure 2. Après une période de mise en marche, sur laquelle nous reviendrons, ce courant, le robinet (7) étant fermé, parcourt le cycle (N', N, 1, 4, N'', 8, N'', 9, 11, N''); il est mû par la pompe (9). Les fumées qui s'échappent par (N) sont retenues sur les billes de verre de 2 mm de diamètre, qui remplissent aux deux tiers le cylindre en pyrex (1). Un second cylindre (4) contenant de la laine de fer, retient complètement ce qui pourrait rester de poussière métallique. Le compte-bulle à

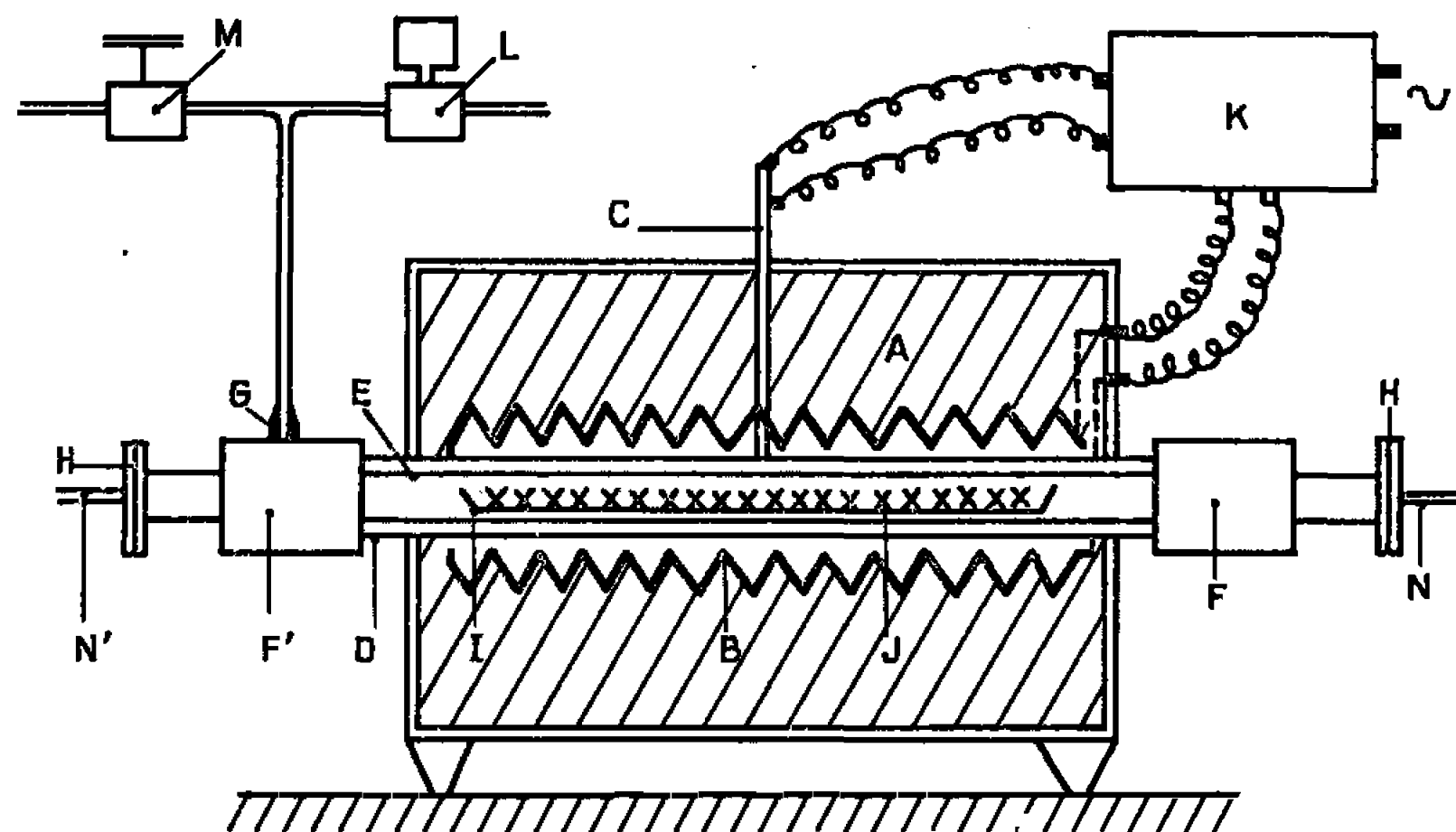


Fig. 1.

mercure (8) permet d'évaluer la vitesse du courant gazeux qu'on maintient à l'allure d'environ trois bulles par seconde. La fiole (12) contient une réserve d'argon servant surtout de volant pour la pression; celle-ci est indiquée par le manomètre à mercure (13) de dimensions telles que la dénivellation puisse varier de  $-76$  à  $+76$  cm.

Lorsque le manchon (1) contient suffisamment de métal pulvérulent, il suffit de lui substituer un manchon neuf. L'opération s'effectue facilement sans rentrée d'air, grâce à la pression intérieure que maintient le réservoir (12).

Lorsqu'on renouvelle la charge de métal brut (J), la mise en marche de l'appareil demande des opérations supplémentaires; il faut le remplir à nouveau d'argon, et recueillir à part les premières fractions de fumée, car elles entraînent des impuretés contenues dans le métal alcalino-terreux brut. Après avoir fait le vide par (16), on chauffe le four à la température qui sera ensuite celle de la vaporisation du métal; à ce moment on ferme (2) et laisse ouverts (3, 5 et 7). Ensuite on laisse pénétrer l'argon très lentement par (14) en prenant soin de fermer (11, 16 et 18), (10) étant ouvert.



De cette façon, le gaz passant sur le métal lui cède son oxygène et son azote, tandis que des impuretés se déposent dans (6). Lorsqu'une pression supérieure de 1 kg à la pression atmosphérique est atteinte, on ferme (10), ouvre (11) et (18), et met la pompe en marche; au bout d'une dizaine de minutes seulement, on ouvre (2) et ferme (7).

Pour utiliser la poussière métallique contenue dans un cylindre, maintenant séparé de l'appareil, on entraîne son contenu (environ 10 g) par

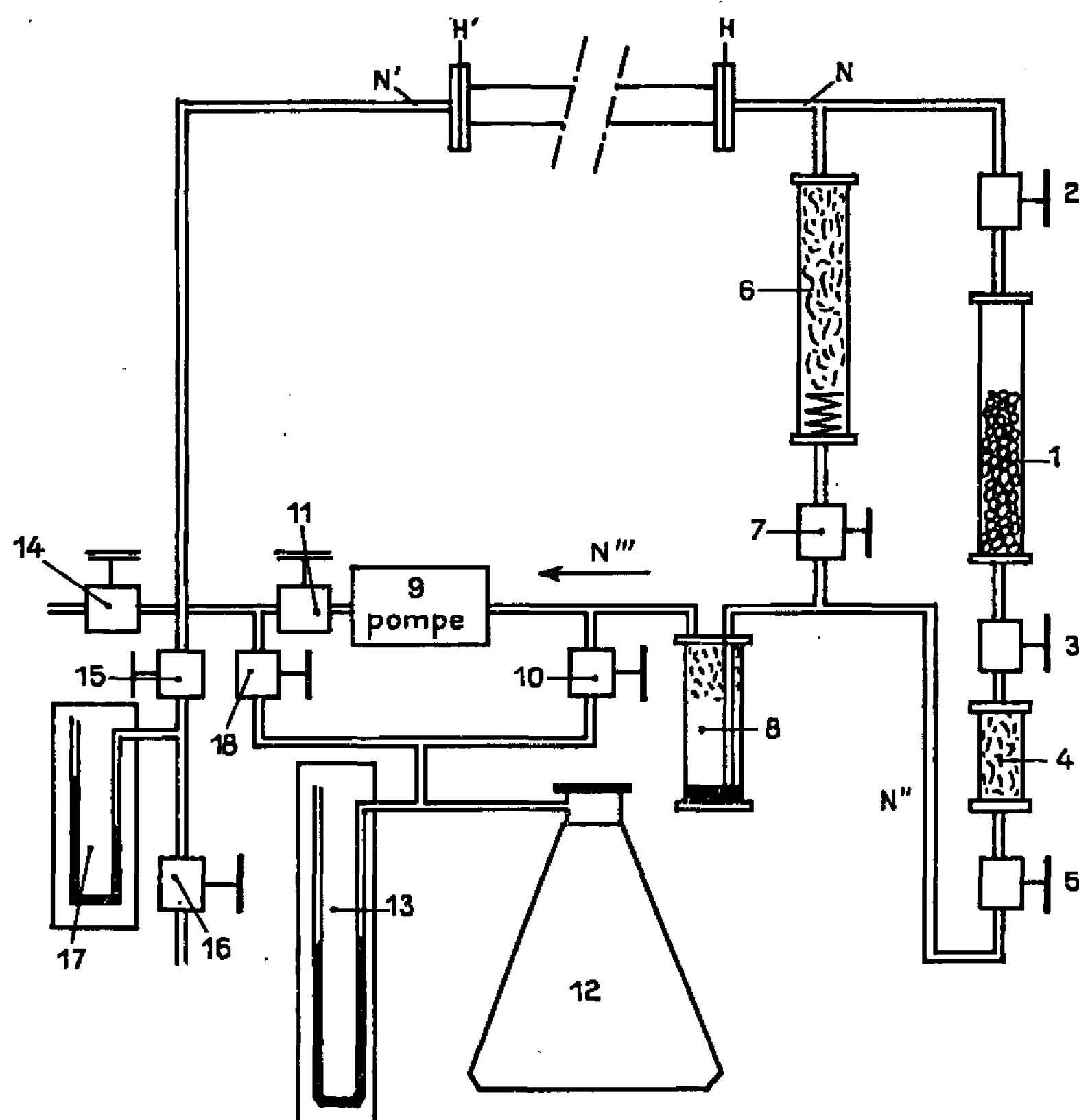


Fig. 2.

un liquide inerte : tétrahydrofuranne, toluène, etc., dans lequel il forme une suspension assez stable; la teneur en métal de celle-ci peut donc être dosée par acidimétrie. Lorsqu'on veut effectuer un essai de polymérisation, il suffit d'en introduire un volume déterminé dans le monomère pur ou dilué; la réaction peut être suivie par une méthode dilatométrique.

Nous avons rassemblé ci-dessous quelques résultats obtenus avec le baryum.

Monomères.	Solvants.	Concentrations (%)	T	Ba (%) monomère.	Durées.	Rdts (%)
Isoprène.	Cyclohexane.....	10	40	0,5	70 h	90
Méthacrylate de méthyle.	T.H.F.....	20	25	1	1	83
	Toluène.....	10	40	0,5	14	43
Chlorure de vinyle.	Néant.....		25	0,5	quelques secondes	élevé
	T.H.F.....	10	25	0,5	40 h	»
Acrylonitrile.	D.M.F.....	20	25	0,5	quelques secondes	»



Les polymères ont été isolés par précipitation, ils sont solubles dans leurs solvants habituels respectifs, et, sauf le polyacrylonitrile jaune rougeâtre, de couleur blanche.

Nous avons déterminé la microstructure du polyisoprène par spectrographie infrarouge <sup>(3)</sup>, ainsi que celle d'un échantillon obtenu avec le calcium, dans des conditions analogues.

	1-4 cis.	1-4 trans.	1-2.	3-4.
Ca (%).....	18	6	0	76
Ba (%).....	50	11	0	39

Le polyméthacrylate de méthyle préparé en solution dans le THF possède une structure partiellement régulière, mise en évidence par R. M. N.

Isotactique.	Syndiotactique.	Atactique.
40 %	32 %	28 %

(\*) Séance du 8 novembre 1965.

<sup>(1)</sup> Ce travail a bénéficié d'une subvention du Fonds de Développement de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

<sup>(2)</sup> N. MAYER, *Thèse 3<sup>e</sup> Cycle*, Strasbourg, 1964; J.P. KISTLER, F. SCHUE, J.P. DOLE-ROBBE, A. MAILLARD, M. BRINI et A. DELUZARCHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3149; J. P. KISTLER, *Ibid.*, 1965, p. 764; *Thèse 3<sup>e</sup> Cycle*, Strasbourg, 1965; Communication au Symposium de Chimie macromoléculaire, Prague, août 1965; J. PARROD, V. SINN, B. FRANÇOIS et N. MAYER, Communication au Symposium de Chimie macromoléculaire, Prague, août 1965.

<sup>(3)</sup> F. CIAMPELLI, D. MORENO et M. CAMBINI, *Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 250.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,  
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE STRUCTURALE. — *Action du rayonnement  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$  sur l'amidon. Évolution de l'état d'organisation des amidons de Maïs et de Pomme de terre irradiés secs et humides.* Note (\*) de MM. ROBERT CHARBONNIÈRE et ANDRÉ GUILBOT, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres de diffraction des rayons X par les amidons de Maïs et de Pomme de terre irradiés, aux états sec et hydraté, par  $^{60}\text{Co}$  indiquent que l'irradiation, jusqu'à la dose de 75 Mrd, n'altère que partiellement leur structure physique. L'eau intervenant dans la structure des amidons hydratés exerce un effet protecteur contre l'action du rayonnement. Les liaisons physiques qui déterminent la structure de ces amidons apparaissent plus fragiles au rayonnement dans le cas de l'amidon de Pomme de terre.

Les travaux effectués jusqu'à présent sur l'irradiation  $\gamma$  des polyholosides, à l'état solide ou en solution aqueuse, montrent que l'effet dominant est une dégradation. Pour l'amidon, en particulier, l'irradiation aux doses supérieures à 2 Mrd provoque surtout des ruptures de chaînes glucidiques, une oxydation avec formation de groupements carbonyles et acides, la séparation d'unités glucose et de dérivés du glucose, et la formation de gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ ) <sup>(1)</sup>.

La répercussion de l'irradiation sur la cristallinité du grain d'amidon n'a été étudiée, à notre connaissance, que par Mishina <sup>(2)</sup>, pour l'amidon de Pomme de terre hydraté à 18,5 % et irradié, en présence d'air, à des doses comprises entre  $10^5$  et  $10^8$  roentgens : cette cristallinité diminue lorsque la dose dépasse  $1,5 \cdot 10^7$  r, l'altération se manifestant principalement par une décroissance de l'intensité de la raie correspondant à la distance réticulaire de 16 Å, raie qui disparaît complètement pour une dose de  $6 \cdot 10^7$  r.

Dans le présent travail, nous examinons l'effet de l'irradiation  $\gamma$  sur l'organisation de la structure de deux amidons, de type A (maïs) et B (féculé), aux états sec et hydraté, afin de tenir compte du rôle important de l'eau dans la formation de cette structure <sup>(3)</sup>.

Pour l'irradiation, 35 à 40 g d'amidon natif, hydraté à 17 % du poids sec ou déshydraté à 20°C (sous vide, en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), sont enfermés, en air confiné, dans des ampoules en verre pyrex scellées (75 cm<sup>3</sup>). Celles-ci sont placées, par groupe de trois, au centre d'une cavité cylindrique irradiée par 12 crayons de  $^{60}\text{Co}$  répartis suivant des génératrices. Cette source a une activité de 1100 Ci et elle fournit un champ d'énergie dont l'intensité est homogène à  $\pm 5$  % dans un espace de 10 cm de diamètre et 7 cm de hauteur. Le débit de dose est de 1,9 krd/mn.

Les échantillons, irradiés à des doses de 12 à 75 Mrd, sont ensuite examinés en diffraction X, d'abord à l'état anhydre (déshydratation préalable des échantillons irradiés humides), puis à l'état réhydraté (17 %) qui confère aux amidons natifs un taux de cristallinité voisin de la valeur maximale. Les diffractogrammes sont obtenus au moyen d'un spectrodiffracto-



mètre C. G. R. comportant un monochromateur de Guinier sélectionnant la raie  $K_\alpha$  du cuivre. Les caractéristiques d'enregistrement sont : régime du tube : 50 kV et 12 mA; largeur des fentes : 6,25 et 3,25 mm pour le collimateur d'entrée et 3 et 0,5 mm pour le canal antidiffusant; taux de comptage : 1000 c/s; inertie : 10 s; vitesse du goniomètre :  $1^\circ 0$  en 4 mn; domaine angulaire exploré : 2 à  $14^\circ 0$ ; vitesse de déroulement du papier : 8,5 mm/mn; méthode d'enregistrement : transmission à travers 600 mg de substance placés entre deux bagues vissées, en polystyrène,

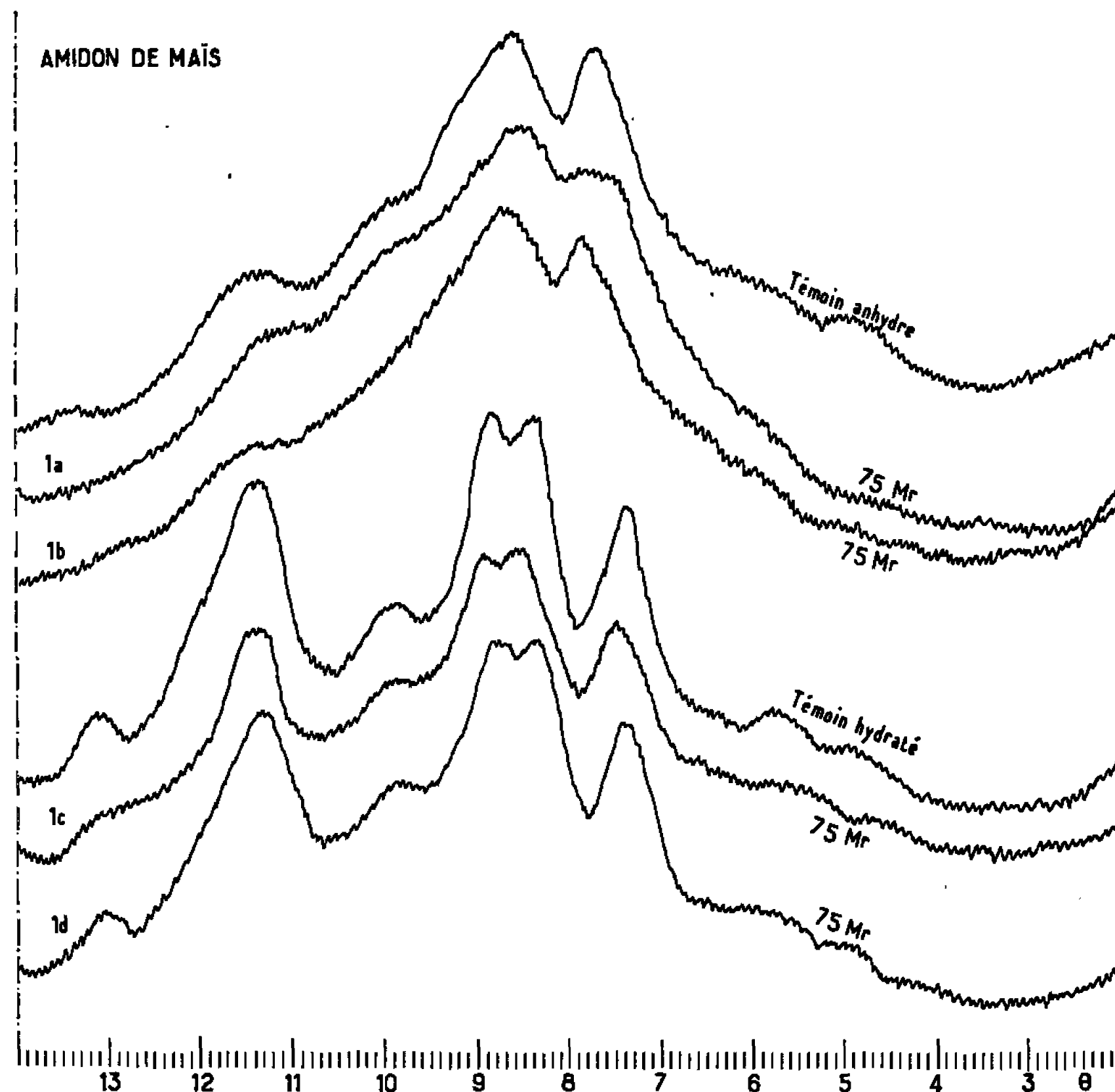


Fig. 1.

à surface utile de  $5 \text{ cm}^2$ , obturées par deux feuilles d'aluminium, sans porosité, de 0,01 mm d'épaisseur; rotation de la prise d'essai dans son plan.

Les résultats essentiels de l'étude des diffractogrammes obtenus, dont les principaux seulement sont reproduits, sont résumés ci-après.

**SPECTRES D'ÉTAT ANHYDRE. — Amidon de Maïs.** — Le spectre du produit irradié sec (1 a) présente, par rapport au témoin, une diminution de l'intensité de la raie de  $7^\circ 36'$  et des intensités aux angles  $\theta$  inférieurs à  $6^\circ$ ; cette évolution, perceptible pour 25 Mrd, s'accroît aux doses supérieures. Le spectre du produit irradié humide (1 b) ne présente pas de différence significative avec celui du témoin, jusqu'à 75 Mrd.

**Amidon de Pomme de terre.** — Les spectres du produit irradié sec (2 a) ou humide (2 b) montrent essentiellement, à partir de 25 Mrd et seulement



aux angles  $\theta$  inférieurs à  $6^\circ$ , une diminution des intensités du domaine amorphe, qui ne s'accroît pas sensiblement aux doses supérieures.

**SPECTRES D'ÉTAT HYDRATÉ. — Amidon de Maïs.** — Le spectre du produit irradié sec (1 c) présente uniquement une diminution d'intensité de toutes les raies de la fraction paracristalline, décelable dès 25 Mrd et bien caractérisée à 75 Mrd. Pour le produit irradié humide (1 d), les modifications sont de même nature, mais moins accentuées et seulement perceptibles au-delà de 25 Mrd.

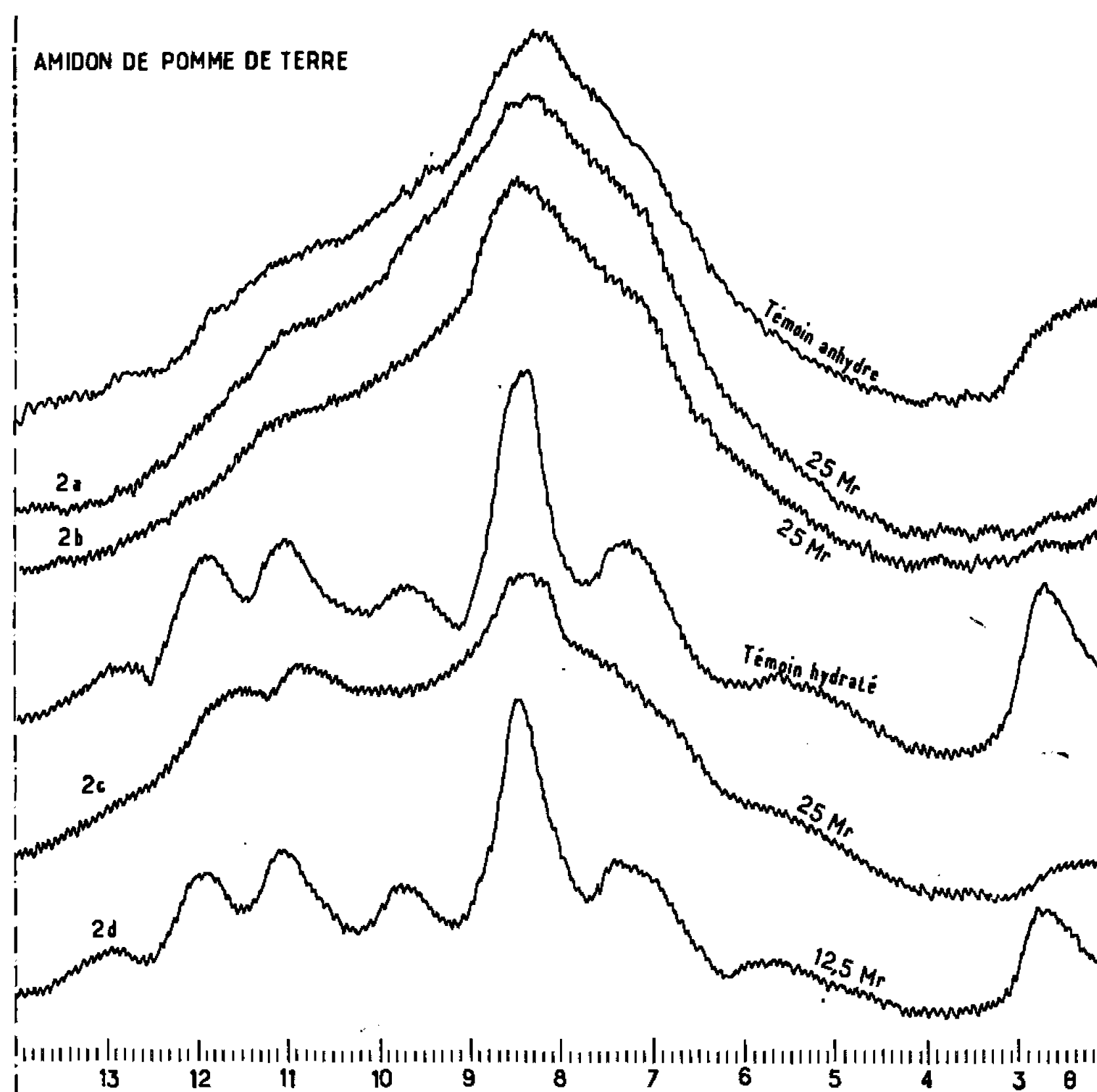


Fig. 2.

**Amidon de Pomme de terre.** — Le spectre du produit irradié sec (2 c) est profondément altéré dès 25 Mrd. Par contre, l'irradiation du produit humide (2 d) ne modifie essentiellement que la raie de  $16 \text{ \AA}$  (diminution d'intensité); cet effet est déjà perceptible à 12,5 Mrd et s'accroît avec la dose, résultats en accord avec ceux de Mishina <sup>(2)</sup>.

**CONCLUSIONS.** — a. Les modifications spectrales observées après irradiation sont toujours dans le sens d'une diminution de la cristallinité des produits. Les groupements oxhydriles des unités anhydroglucose constitutives des chaînes étant impliqués dans l'organisation de la structure, la diminution de cristallinité peut être attribuée, au moins pour une part, à la transformation, par l'irradiation, d'une partie d'entre eux en groupements carbonyles, la présence d'un atome H fixé à un atome fortement



électronégatif étant essentiel pour la formation d'une liaison hydrogène.

b. Des raccourcissements importants de chaînes se produisant déjà aux doses inférieures à 1 Mrd <sup>(1)</sup> alors que les altérations de l'organisation de la structure physique de l'amidon sont encore faibles, il apparaît que cette fragmentation ne modifie pas de façon sensible les domaines cristallins. Ce fait témoigne de la persistance, entre les fragments de chaînes, de liaisons physiques, du type liaison hydrogène, qui conservent l'essentiel du réseau.

c. La présence d'eau dans l'amidon au moment de l'irradiation diminue l'importance de l'action du rayonnement sur la structure physique de l'amidon. Cet effet peut être attribué, d'une part, au rôle protecteur exercé par l'eau à l'encontre de la formation de groupements carbonyles par irradiation <sup>(2)</sup>, d'autre part, au renforcement de la structure paracristalline par l'établissement de ponts interoxhydriles avec l'eau : si ce renforcement n'est pas assuré avant irradiation (amidon anhydre), la structure ne se reconstitue plus intégralement par hydratation ultérieure en phase vapeur.

d. Toutes conditions égales, la structure de l'amidon de Pomme de Terre est plus sensible à l'action du rayonnement  $\gamma$  que celle de l'amidon de Maïs, ce qui recoupe les données sur les comportements respectifs de ces amidons à l'égard des actions hydrothermiques ou mécaniques. Compte tenu de l'absence de différences importantes entre les modifications chimiques globales produites sur ces amidons par irradiation, la différence de sensibilité de leurs structures au rayonnement implique que les liaisons physiques intervenant dans ces structures doivent être plus fragiles dans le cas de l'amidon de Pomme de terre.

(\*) Séance du 7 février 1966.

<sup>(1)</sup> G. O. PHILLIPS, in *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 16, 1961, p. 33-36 (Academic Press, New York and London).

<sup>(2)</sup> A. MISHINA et Z. NIKUNI, *J. Agr. Chem. Soc., Japan*, 33, n° 11, 1959, p. 931-936.

<sup>(3)</sup> A. GUILBOT, R. CHARBONNIÈRE et R. DRAPRON, *Die Stärke*, 13, n° 6, 1961, p. 204-207.

<sup>(4)</sup> C. T. GREENWOOD, *Die Stärke*, 15, n° 12, 1963, p. 444-448.

<sup>(5)</sup> H. REUSCHL, *Thèse de Doctorat*, Inst. Nat. Rech. Agr., Paris, 1964.

<sup>(6)</sup> M.-T. TOLLIER, *Thèse d'Ingénieur* du Conservatoire National des Arts et Métiers, 1965 (à paraître).

<sup>(7)</sup> Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat de recherches E 9-(10)-42 (Grant Fg. Fr. 108) établi entre l'Institut National de la Recherche agronomique et le Département de l'Agriculture des U. S. A.

(Laboratoire de Biochimie et Physicochimie des Céréales (I. N. R. A.)  
et Laboratoire de Spectroscopie hertzienne et Diffractométrie X (C. N. R. S.).  
C. E. R. D. I. A., Le Noyer Lambert, Massy, Essonne.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination de la non-stœchiométrie de l'oxyde de nickel.* Note (\*) de MM. PIERRE CH. GRAVELLE, GAMIL EL SHOBKEY et HENRI URBAIN, transmise par M. Marcel Prettre.

Une méthode analytique, dérivée de celle de Bunsen-Rupp, est proposée pour déterminer la non-stœchiométrie d'oxydes de nickel dont la composition est proche de la composition stœchiométrique. Elle permet l'évaluation de la différence ( $2 \text{ Ni}^{3+} - \text{Ni}^0$ ).

Le réseau cristallin d'un oxyde semi-conducteur contient des défauts réticulaires. Dans le cas de l'oxyde de nickel, semi-conducteur de type  $p$ , les défauts sont constitués par des lacunes cationiques <sup>(1)</sup>. Cet oxyde contient donc un excès d'ions oxygène. Pour chaque anion excédentaire, deux cations  $\text{Ni}^{2+}$  passent à l'état  $\text{Ni}^{3+}$  car l'ensemble du réseau cristallin doit rester électriquement neutre. La détermination de l'écart de la composition d'un oxyde de nickel par rapport à la composition stœchiométrique ( $\text{Ni}^{2+}/\text{O}^{2-} = 1$ ) peut être effectuée au moyen de la méthode de Bunsen-Rupp [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>] qui utilise le pouvoir oxydant des ions  $\text{Ni}^{3+}$  vis-à-vis des ions  $\text{Cl}^-$ .

Les oxydes de nickel, utilisés dans ce travail, sont préparés par déshydratation thermique, sous vide ( $p = 10^{-6}$  mm de mercure), de l'hydroxyde de nickel à différentes températures [<sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>]. Leur composition est proche de la composition stœchiométrique <sup>(5)</sup>. Certains échantillons contiennent également des ions étrangers ( $\text{Li}^+$  ou  $\text{Ga}^{3+}$ ). La présence de ces ions dont la valence est différente de celle des cations du réseau principal peut modifier la teneur de l'oxyde de nickel en oxygène excédentaire <sup>(1)</sup>.

A la température ordinaire, l'oxyde, seul ou contenant des ions étrangers, fixe très rapidement l'oxygène de l'air en quantité très supérieure à la quantité d'oxygène excédentaire initial. Sa couleur passe alors de jaune vert à noir <sup>(5)</sup>. Pour déterminer la non-stœchiométrie de l'oxyde de nickel de couleur jaune vert, il est donc nécessaire de le conserver sous pression réduite. La méthode de Bunsen-Rupp modifiée par Deren et coll. <sup>(6)</sup> s'est révélée non utilisable pour les oxydes étudiés car, d'une part leur composition est toujours très proche de la composition stœchiométrique et, d'autre part, certains échantillons contiennent également du nickel métallique. En effet, si la température de préparation de l'oxyde est égale ou supérieure à  $250^\circ\text{C}$ , une fraction de l'oxyde se dissocie avec formation du nickel métallique <sup>(5)</sup>. L'oxyde résiduel pourrait contenir néanmoins un faible excès d'oxygène <sup>(7)</sup>.

La nécessité de conserver les échantillons d'oxyde sous pression réduite et la présence de nickel métallique nous ont conduit à proposer une modification à la méthode de Bunsen-Rupp.



1. PRINCIPE DE L'ANALYSE. — L'échantillon d'oxyde est mis en solution par chauffage dans l'acide chlorhydrique en présence d'iodure de potassium et d'iode. Les ions  $\text{Ni}^{3+}$  sont réduits par  $\text{Cl}^-$  :



Le chlore libéré extemporanément déplace l'iode de l'iodure :



Comme chaque ion  $\text{O}^{2-}$  excédentaire provoque, dans le réseau de l'oxyde, la formation de 2  $\text{Ni}^{3+}$ , la quantité d'iode formé correspond à la quantité d'ions oxygène excédentaires contenus dans le réseau de l'oxyde, en supposant toutefois que tout cet oxygène est sous forme d'ions  $\text{O}^{2-}$ .

Par ailleurs il a été vérifié que le nickel métallique divisé placé dans la solution chlorhydrique d'iode et d'iodure de potassium provoque une disparition d'iode, l'acide réagissant sur le métal :



L'hydrogène formé à l'état naissant réduit alors l'iode :



Lorsque l'échantillon d'oxyde de nickel contient à la fois de l'oxygène excédentaire et du nickel métallique, toutes les réactions précédentes peuvent s'effectuer de façon concurrente. Le résultat final est une augmentation ou une diminution de la quantité d'iode contenu initialement dans la solution suivant que dans l'oxyde utilisé le rapport  $2\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}$  est supérieur ou inférieur à l'unité. Cette méthode ne permet pas de doser séparément les quantités de nickel métallique et de  $\text{Ni}^{3+}$  présentes dans l'échantillon d'oxyde de nickel, mais elle indique quantitativement l'excès de l'une par rapport à l'autre ( $2\text{Ni}^{3+}-\text{Ni}$ ).

Enfin, comme l'acide chlorhydrique peut contenir une petite quantité de chlore, chaque dosage est accompagné d'un essai témoin.

2. MODE OPÉRATOIRE. — 1° *Mise en solution.* — L'échantillon (environ 1 g), préparé par déshydratation thermique, sous vide ( $p = 10^{-6}$  mm de mercure), de l'hydroxyde de nickel, est conservé, sous pression réduite, dans une ampoule scellée. Il est introduit dans un ballon à rodage de 250 ml, muni d'un tube adducteur permettant l'introduction d'azote. Sur ce ballon, est adapté un réfrigérant ascendant surmonté d'une soupape de Glockel contenant 10 ml d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. Un deuxième montage identique sert pour l'essai témoin. Les deux ballons et les réfrigérants sont purgés d'air par un courant d'azote (ou de gaz carbonique) d'une durée de 10 mn environ. 5 ml d'iode  $\simeq 0,02 \text{ N}$ , 5 ml de IK 10 % puis 50 ml de HCl à 50 % sont introduits alors dans chaque ballon par le haut du réfrigérant qui est muni, de nouveau, de la soupape. L'ampoule contenant la prise d'essai est brisée



par agitation. Les deux ballons sont chauffés au bain-marie (100°C) jusqu'à dissolution de l'oxyde (20 mn environ). Ils sont ensuite refroidis sous courant d'eau froide pour condenser les vapeurs d'iode. Le contenu de la soupape est ajouté à la solution et le réfrigérant est rincé.

2° *Titration*. — L'iode contenu dans le ballon est dosé volumétriquement par une solution de thiosulfate  $\simeq 0,02$  N. L'indicateur de fin de réaction peut être l'empois d'amidon. Cependant la couleur verte des ions  $\text{Ni}^{2+}$  rend difficile l'appréciation du point équivalent d'autant plus que la solution de thiosulfate est très diluée. Il est préférable d'utiliser une méthode électrochimique comme l'ampéromètre à deux électrodes indicatrices polarisées ou plus simplement une variante connue sous le nom de « dead stop end point ».

3. *Calculs*. — Suivant que le volume de la solution de thiosulfate utilisé pour neutraliser le témoin ( $n_0$ ) est supérieur ou inférieur au volume ( $n$ ) utilisé pour l'échantillon, la différence ( $2\text{Ni}^{3+}-\text{Ni}$ ) des quantités d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  et de nickel contenus dans l'oxyde de nickel est négative ou positive. La valeur de cette différence, exprimée, selon le cas, en atomes d'oxygène excédentaire % moles NiO ou en atomes de Ni % moles de NiO est donnée par les formules

$$n_0 > n : \text{at. Ni \% moles NiO} = 0,0747 \frac{n_0 - n}{p} f;$$

$$n_0 < n : \text{at. O}_{\text{exc}} \% \text{ moles NiO} = 0,0747 \frac{n - n_0}{p} f.$$

$p$  est le poids de l'oxyde et  $f$ , le facteur de correction de la solution de thiosulfate  $\simeq 0,02$  N.

Ces résultats peuvent être exprimés également en pourcentage pondéral :

$$n_0 > n : \% \text{ O excédentaire} = 0,016 \frac{n - n_0}{p} f;$$

$$n_0 < n : \% \text{ Ni} = 0,0587 \frac{n_0 - n}{p} f.$$

3. *RÉSULTATS ET DISCUSSION*. — Une discussion détaillée des résultats contenus dans le tableau I et de leur interprétation sera donnée dans une prochaine publication. Il est possible cependant de faire les remarques suivantes :

1° Bien que la précision de la méthode analytique proposée soit de 0,004 at  $\text{O}_{\text{exc}}$  (ou Ni) % moles NiO, la reproductibilité des résultats est parfois inférieure (tableau I, cas de NiO préparé à 300°C). Cette imprécision est probablement due à de faibles variations de la pression partielle résiduelle d'oxygène au dessus des échantillons au cours des différentes préparations. Ces oxydes présentent, en effet, une très grande affinité pour l'oxygène et leur couleur claire, qui va du vert au jaune, vire au noir bleuté dès que la pression d'oxygène à laquelle ils sont soumis est de quelques  $10^{-4}$  mm de mercure <sup>(8)</sup>.



TABLEAU I.

Température d'élaboration de l'oxyde (°C).	Oxyde de nickel analysé.	% oxygène excédentaire.	At. O <sub>exc</sub> % moles NiO.	% Ni.	At. Ni % moles NiO.
200...	NiO	0,003 4	0,016		
250...	NiO	—	—	0,026	0,033
	NiO + 2 at. Li %	—	—	0,033	0,042
	» + 4 »	—	—	0,030	0,038
	» + 10 »	0,009 7	0,045	—	—
	» + 10 »	0,013	0,060	—	—
300...	» + 11 at. Ga %	—	—	0,039	0,049
	NiO	—	—	0,083	0,106
	NiO	—	—	0,069	0,088
	NiO + 11 at. Ga %	—	—	0,174	0,221

2° Dans le cas de l'oxyde de nickel ne contenant pas d'ions étrangers, une température de préparation plus élevée facilite l'apparition de nickel métallique et provoque donc un départ d'oxygène. Ce fait a déjà été signalé (\*).

3° La présence d'ion lithium dans l'échantillon ne modifie pas sa non-stœchiométrie si le pourcentage de l'addition est faible. Elle favoriserait par contre l'apparition d'oxygène excédentaire si le pourcentage d'impureté est plus élevé.

4° La présence d'ion gallium provoque un accroissement de la teneur de l'oxyde de nickel en nickel métallique.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(1) G. PARRAVANO et M. BOUDART, *Advances in Catalysis*, 7, 1951, p. 47.

(2) G. JANDER et K. F. JAHR, *Massanalyse*, Bd 1, Berlin, 1940, p. 89.

(3) D. A. PANTONY et A. SIDDIQI, *Talanta*, 9, 1962, p. 811.

(4) A. MERLIN et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 236, 1952, p. 1892.

(5) S. J. TEICHNER et J. A. MORRISON, *Trans. Faraday. Soc.*, 51, 1955, p. 961.

(6) J. DEREN, J. HABER et J. SLOCZYNSKI, *Chemia Analit.*, 6, 1961, p. 659.

(7) N. PERAKIS, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 96.

(8) R. P. MARCELLINI, R. E. RANC et S. J. TEICHNER, *Actes du II<sup>e</sup> Congrès international sur la Catalyse*, Technip, Paris, 1961, p. 289.

(Institut de Recherches sur la Catalyse,  
39, boulevard du 11 novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une phase nouvelle dans le système cobalt-uranium-oxygène.* Note (\*) de M. **JEAN-CLAUDE BOBO**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et identification par spectre Debye-Scherrer d'une phase cristalline  $\text{CoUO}_3$  obtenue, soit par pyrolyse sous vide de la phase  $\text{CoUO}_4$ , soit par réaction dans l'état solide entre le bioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et l'oxyde de cobalt  $\text{CoO}$ .

Dans ce système on a signalé l'existence de deux composés  $\text{CoUO}_4$  <sup>(1)</sup> et  $\text{CoU}_3\text{O}_{10}$  <sup>(2)</sup> obtenus par réaction dans l'état solide, sous atmosphère d'oxygène, le premier à partir des oxydes  $\text{UO}_3$  et  $\text{CoO}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , le deuxième à partir de  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $800^\circ\text{C}$ .

Notre étude a été étendue aux réactions dans les systèmes  $\text{UO}_2$ - $\text{CoO}$  et  $\text{UO}_2$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ , en opérant soit sous vide, soit en tube scellé et dans les systèmes  $\text{UO}_3$ - $\text{CoO}$ ,  $\text{UO}_3$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ - $\text{CoO}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  en opérant sous oxygène ou sous vide.

Les réactions entre  $\text{UO}_3$  ou  $\text{U}_3\text{O}_8$  avec  $\text{CoO}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sous atmosphère d'oxygène, n'ont mis en évidence que les deux phases antérieurement connues  $\text{CoUO}_4$  et  $\text{CoU}_3\text{O}_{10}$ .

La vitesse de formation de  $\text{CoUO}_4$  est lente; la réaction n'est complète à  $1000^\circ\text{C}$  qu'après 20 h de chauffe. La réaction de formation de  $\text{CoU}_3\text{O}_{10}$  est très incomplète; au-dessous de  $800^\circ\text{C}$ , on obtient  $\text{U}_3\text{O}_8$  en phase forte (en proportion supérieure à 90 %) et  $\text{CoU}_3\text{O}_{10}$  en phase faible; une chauffe de 100 h ne permet pas d'obtenir ce dernier en proportion plus importante. Au-dessus de  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{CoU}_3\text{O}_{10}$  donne par pyrolyse  $\text{CoUO}_4$ , avec perte d'oxygène qui est libéré



Les réactions faites sous vide à  $900^\circ\text{C}$  conduisent à la formation d'un composé non stœchiométrique  $\text{CoUO}_{4-x}$ ; les pertes de poids dans les réactions  $\text{UO}_3$ - $\text{CoO}$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ - $\text{CoO}$  montrent que  $x$  est compris entre 0,4 et 0,5; la structure de ce composé est la même que celle de  $\text{CoUO}_4$  stœchiométrique. Cette pyrolyse est analogue à celle des uranates alcalino-terreux.

La pyrolyse de  $\text{CoUO}_4$  à  $1000^\circ\text{C}$  sous vide donne  $\text{CoUO}_3$ , composé nouveau; l'analyse chimique indique que l'uranium est à la valence 4. Le tableau suivant donne la position des raies du spectre de diffraction X et leurs intensités relatives.

Le nouveau composé  $\text{CoUO}_3$  s'oxyde facilement par chauffage sous courant d'oxygène. L'oxydation commence à  $300^\circ\text{C}$ , elle est complète à  $800^\circ\text{C}$ ; le composé oxydé est la phase non stœchiométrique  $\text{CoUO}_{3,5}$ .

$\text{CoUO}_3$  est aussi obtenu par pyrolyse de  $\text{CoUO}_4$  dans l'air, au-dessus de  $1250^\circ\text{C}$ .



$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .
5,13.....	m	2,99.....	tf	2,24.....	f++	1,77.....	f+
4,53.....	f	2,83.....	f	2,05.....	f	1,611.....	m—
3,92.....	F	2,63.....	F—	1,955.....	f	1,582.....	m—
3,64.....	f	2,57.....	m	1,89.....	f	1,554.....	m—
3,35.....	F—	2,49.....	tff	1,86.....	m—	1,540.....	tff
3,11.....	TF	2,34.....	tf	1,82.....	m—	1,533.....	tff
3,05.....	F	2,28.....	tf	1,80.....	m—	1,524.....	tff

Une solution solide cubique, de type fluorine, résulte d'une réaction dans l'état solide entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{CoO}$ , au-dessus de  $1000^\circ\text{C}$ . On voit apparaître au-dessous de  $1000^\circ\text{C}$ , à côté de cette solution solide,  $\text{CoUO}_3$  en phase faible; une chauffe prolongée ne permet pas d'obtenir  $\text{CoUO}_3$  en proportion plus forte.

Nous nous proposons d'étudier les propriétés magnétiques du composé  $\text{CoUO}_3$ .

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) BERTAÛT, DELAPALME, FORRAT et PAUTHENET, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 477.

(<sup>2</sup>) C. BRISI, *Ann. chim. (Roma)*, 53, 1963, p. 325.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau sélénure de nickel*  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ . Note (\*) de MM. JEAN-PIERRE ROUCHE et PIERRE LECOCQ, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau composé  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  de structure rhomboédrique  $\text{D}_{3h}^7\text{-R}_{32}$  a été obtenu par diffusion à basse température.

Le diagramme d'équilibre présente, d'après les différents auteurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], les phases semi-métalliques  $\text{Ni}_2\text{Se}$ ,  $\text{NiSe}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Se}_4$  et  $\text{NiSe}_2$ . Le composé  $\text{Ni}_2\text{Se}$  mis en évidence par Foncez-Diacon n'a pas vu son existence confirmée par la suite.

Nous avons préparé par diffusion dans l'état solide des alliages nickel-sélénium de différentes compositions. Le mélange de nickel pulvérisé (99,99 %) et de sélénium (99,999 %) est homogénéisé au mortier et scellé sous vide en ampoule de silice. La réaction totale nécessite un recuit de 8 jours à 550°C suivi d'un refroidissement rapide.

Les diagrammes de rayons X (anticathode au cuivre) montrent que pour des pourcentages atomiques en sélénium compris entre 0 et 2 % at. apparaissent les raies de la solution solide de sélénium dans le nickel. De 2 à 40 % at. de sélénium se superpose au diagramme de la solution solide un système de raies fixes en position et intensité relatives qui caractérise une phase nouvelle. A 40 % at. ce système de raies existe seul. Au-dessus de 40 % un nouvel ensemble de raies se superpose au précédent. Il existe de toute évidence une phase contenant 40 % at. de sélénium de formule  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ , phase qui est stable puisque la fusion s'effectue sans décomposition. Le composé  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  n'admet pas d'écarts à la composition stœchiométrique. La phase décrite précédemment selon la formule  $\text{Ni}_2\text{Se}$  correspond vraisemblablement au sélénure  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ .

Le dépouillement du diagramme de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  conduit à une maille pseudo-cubique. Or, il a été montré [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)], que le sulfure  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  possède une maille rhomboédrique. Nous avons constaté que le spectre de diffraction X de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  présente une très forte analogie avec celui de  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . En conséquence, nous avons attribué à  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  une maille rhomboédrique de type  $\text{D}_{3h}^7\text{-R}_{32}$  avec les paramètres

$$a = 4,240 \pm 0,002 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 90^\circ 43'.$$

La maille comporte un groupe  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ , ce que vérifie l'excellente concordance entre la densité calculée ( $d_1 = 7,25$ ) et la densité mesurée ( $d_2 = 7,33$ ).

La position des atomes de nickel et de sélénium est donnée par le tableau suivant (<sup>6</sup>) :

$$\begin{aligned} 2\text{Se} : & \quad x, x, x; \quad \bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \\ 3\text{Ni} : & \quad 1/2, x, \bar{x}; \quad x, 1/2, x; \quad x, \bar{x}, 1/2; \end{aligned}$$



Diagramme de poudre  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ . Rayonnement  $\text{K}_\alpha$  du cuivre.

$l_{\text{obs.}}$	Indices $h, k, l$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
2,792.....	1 0 0	4,238 6	4,238 66	m	14,8
3,945.....	1 0 $\bar{1}$	3,016 3	3,016 2	F	39,8
3,996.....	1 1 0	2,978 6	2,978 5	M	31,6
4,873.....	1 1 $\bar{1}$	2,456 5	2,456 28	III	13,5
4,955.....	1 1 1	2,417 05	2,416 99	M	19,7
5,683.....	2 0 0	2,119 1	2,119 3	F	54,7
6,359.....	2 0 $\bar{1}$	1,905 15	1,905 19	F	41,5
6,428.....	2 1 0	1,885 9	1,886 1	F	40,9
7,000.....	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	1,741 5	1,741 4	m	12,4
7,032.....	2 1 $\bar{1}$	1,734 1	1,734 0	T.F	100
7,128.....	2 1 1	1,712 4	1,712 5	F	71,4
8,189.....	2 0 $\bar{2}$	1,508 2	1,508 0	f	8
8,306.....	2 2 0	1,489 0	1,485 2	f	7,2
8,806.....	3 0 0	1,413 2	1,412 9	t.f	4,2
9,314.....	3 0 $\bar{1}$	1,345 2	1,345 4	m	12,8
9,395.....	3 1 0	1,335 1	1,335 33	m	12,6
9,816.....	3 $\bar{1}$ $\bar{1}$	1,285 5	1,285 35	f	6,7
9,978.....	3 1 1	1,267 51	1,267 8	t.f	3,3
10,842.....	3 0 $\bar{2}$	1,182 1	1,182 4	m	14,8
10,995.....	3 0 2	1,168 5	1,168 8	m	14,2
11.362.....	3 1 $\bar{2}$	1,137 7	1,137 9	M	15,6

Le calcul des intensités de raies de diffraction avec  $x = 1/4$  conduit à des valeurs en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Il est également possible d'envisager une maille hexagonale avec les paramètres

$$a = 6,033 \text{ \AA}, \quad c = 7,257 \text{ \AA}.$$

L'étude du paramagnétisme de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  est en cours et complétera cette recherche cristallographique.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) G. R. LEVI et BARONI, *Z. Krist.*, 1935, p. 92-210.

(<sup>2</sup>) F. GRONVOLD et E. JACOBSEN, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1955, p. 1440.

(<sup>3</sup>) M. A. PEACOCK, *Amer. Mineral.*, 32, 1947, p. 484.

(<sup>4</sup>) VON A. WESTGREN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 82.

(<sup>5</sup>) G. PANNETIER et J. C. ABEGG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1961, p. 186.

(<sup>6</sup>) *International Tables par X-Ray crystallography*, 1, 1952, p. 260.

(Laboratoire de Chimie minérale,  
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la vapeur de lithium sur le graphite*. Note (\*)  
de Mlle MICHÈLE BAGOUIN, MM. DANIEL GUÉRAUD et ALBERT HÉROLD,  
présentée par M. Maurice Letort.

L'action de la vapeur de lithium sur le graphite a permis d'obtenir les composés d'insertion  $\text{LiC}_6$  jaune, du premier stade;  $\text{LiC}_{18}$  pourpre et  $\text{LiC}_{28}$  bleu, du deuxième stade;  $\text{LiC}_{36}$  bleu noir, du quatrième stade;  $\text{LiC}_{72}$  noir, du huitième stade.

En 1955, l'un d'entre nous obtint, par action directe de la vapeur de lithium sur le graphite, des produits qui réagissaient sur l'eau en dégageant un mélange d'acétylène et d'hydrogène. La présence d'hydrogène et la coloration des produits permettaient de conclure à l'insertion du lithium dans le graphite. Dans ces premières expériences, la teneur en acétylène des gaz croissait de façon régulière avec la teneur en lithium du graphite (<sup>1</sup>).

De nouvelles recherches entreprises à partir de 1964 à l'aide d'un appareillage plus perfectionné nous ont au contraire montré que le rapport  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  peut varier dans de larges proportions pour une même valeur du rapport  $\text{Li}/\text{C}$ . On est ainsi conduit à admettre la formation parallèle de carbure  $\text{Li}_2\text{C}_2$  et de composés d'insertion. L'étude radio-cristallographique confirme cette hypothèse, mais le carbure n'est décelable qu'à des concentrations notables en raison de sa dispersion et du faible facteur de diffusion de l'atome de lithium.

Nous avons fait état de ces résultats lors du Colloque national sur les Carbones en septembre 1965 et signalé l'existence de plusieurs composés d'insertion, dont l'un du premier stade. Au cours de ce Colloque L. Bonnetain a rappelé la préparation récente de composés d'insertion par réaction sur le graphite de complexes naphthalène-lithium ou diphenyl-lithium en solution dans le tétrahydrofurane [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Les produits  $\text{LiC}_{36}$  et  $\text{LiC}_{16}$  obtenus par cette voie indirecte diffèrent des nôtres à la fois par leur composition et par leur diagramme de rayons X.

Plus récemment, Juza et Wehle (<sup>4</sup>) opérant comme nous par réaction directe de la vapeur de lithium sur le carbone, ont préparé les produits suivants, de structure hexagonale :

$\text{LiC}_6$ , jaune laiton, du premier stade, de paramètres

$$a = 4,290 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 3,737 \text{ \AA};$$

$\text{LiC}_{12}$ , « cuivre foncé » du deuxième stade, avec

$$a = 4,290 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 7,029 \text{ \AA};$$

$\text{LiC}_{18}$ , bleu acier, du troisième stade, avec

$$a = 4,28 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 10,41 \text{ \AA}.$$



La publication de ces résultats nous amène à préciser l'état actuel de nos recherches.

Nous obtenons, à partir du graphite de Ceylan purifié à 3 000°C dans le chlore et refroidi sous argon, des produits contenant, outre le carbure, un ou, plus fréquemment, deux ou trois composés d'insertion.

L'étude aux rayons X (diagrammes de poudre) et l'analyse chimique permettent de distinguer les phases suivantes, hexagonales :

$\text{LiC}_6$  jaune laiton, du premier stade, de paramètres

$$a = 4,28 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 3,70 \text{ \AA};$$

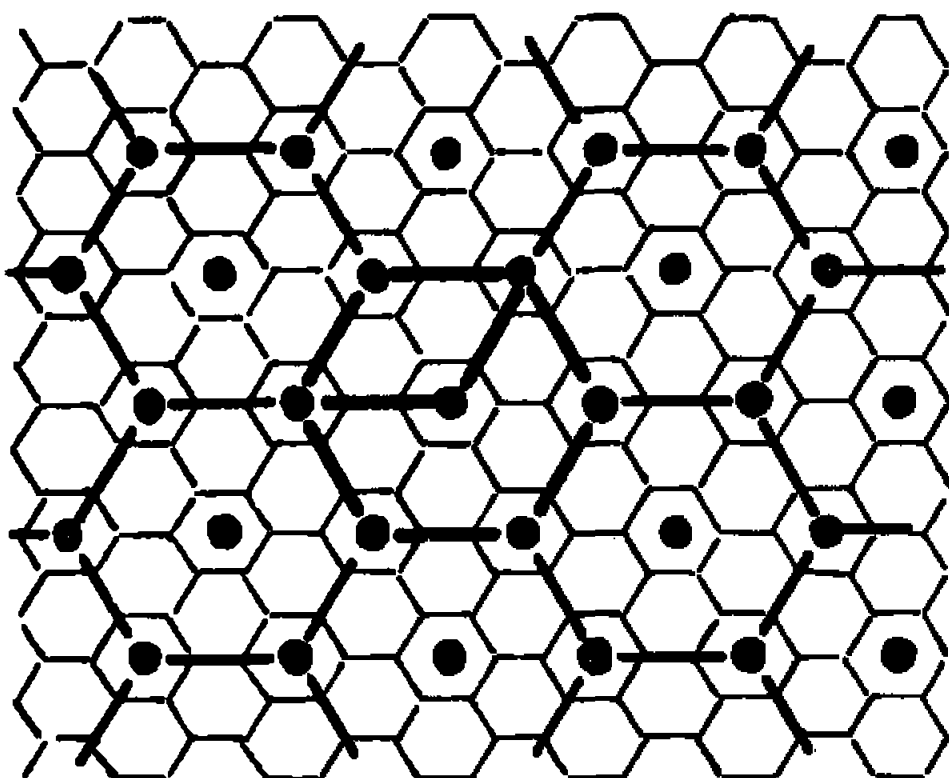
$\text{LiC}_{18}$  pourpre, du deuxième stade, avec

$$a = 7,40 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 7,05 \text{ \AA};$$

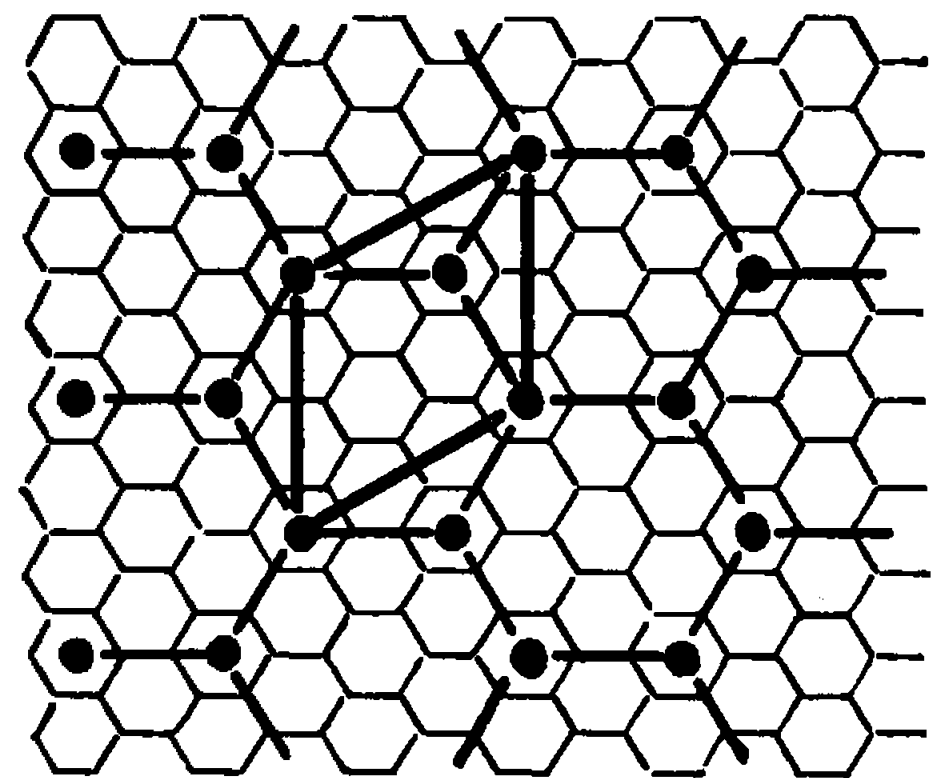
$\text{LiC}_{36}$  bleu noir, du quatrième stade;

$\text{LiC}_{72}$  noir, du huitième stade,

les deux dernières phases ont des périodes d'identité selon l'axe  $c$  de 13,75



Structure hexale.



Structure enneale.

et 27,05 Å. Dans toutes ces phases, les feuillets encadrant une couche de lithium sont distants de 3,70 Å.

La série de nos composés rappelle celle qu'on observe avec les alcalins lourds : le passage de la phase  $\text{LiC}_6$  de structure hexale (voir figure) à la phase  $\text{LiC}_{18}$ , de structure enneale s'effectuerait de la même manière que le passage des phases octales  $\text{MC}_8$  aux phases duodécimales  $\text{MC}_{24}$  : suppression d'une couche insérée sur deux et de l'atome central de chaque hexagone des couches restantes.

Ces résultats s'accordent pratiquement avec ceux de Juza et Wehle en ce qui concerne le produit riche en  $\text{C}_6$  mais différent pour les phases plus pauvres en métal, sans être forcément contradictoires. Il semble bien, en effet, qu'à un même stade puissent correspondre des produits de composition et de structure différentes. Ainsi, nous avons obtenu, à plusieurs reprises, une phase bleu acier, appartenant comme  $\text{LiC}_{18}$  au deuxième stade, avec les mêmes écartements des feuillets graphitiques,



mais qui en diffère par sa composition : formule approximative  $\text{LiC}_{28}$  — et par son diagramme de rayons X. Dans ce composé les distances C — C dans les plans graphitiques semblent avoir repris leur valeur habituelle, alors qu'elles étaient légèrement dilatées dans les autres phases.

Notons enfin que d'après Hennig <sup>(\*)</sup>, pour obtenir l'insertion du lithium dans le graphite il faut opérer en présence d'éléments étrangers, tels l'hydrogène et l'oxygène. D'après nos expériences, certaines impuretés semblent, en effet, influencer sur l'insertion du lithium.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.

(<sup>2</sup>) C. STEIN, J. POULENARD, L. BONNETAIN et J. GOLE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.

(<sup>3</sup>) J. GOLE et C. STEIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6351.

(<sup>4</sup>) R. JUZA et V. WHELE, *Natw.*, 52, n° 20, 1965, p. 560.

(<sup>5</sup>) G. R. HENNING et L. MEYER, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 459.

(Laboratoire de Chimie minérale industrielle  
de la Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation du monocarbure d'uranium par l'oxygène entre 800 et 1000°C.* Note (\*) de MM. CLAUDE MOREAU et JOSEPH PHILIPPOT, transmise par M. Louis Néel.

La réaction de l'oxygène pur sur un carbure d'uranium de formule  $UC_{1,05}$  fondu par bombardement électronique est étudiée par micrographie entre 800 et 1000°C. L'épaisseur  $e$  de carbure consommé, celle  $e'$  de l'oxyde formé (dont le facteur d'expansion apparent dépend de la température) croissent selon une loi parabolique : les constantes de vitesse correspondantes  $k$  et  $k'$  sont liées à la pression de l'oxygène par les expressions  $k = Ap/(1 + Bp)$  et  $k' = A'p/(1 + B'p)$ . L'énergie d'activation de la réaction est de 25 kcal/mole.

Une Note précédente <sup>(1)</sup> a montré que l'oxydation du monocarbure d'uranium par l'oxygène, entre 550 et 800°C, conduit à l'oxyde  $U_3O_8$ , selon une loi linéaire. Sa constante de vitesse  $k$ , est liée à la pression du gaz par la relation  $k = (Ap/1 + Bp)^{1/2}$  ce qui permet de supposer un régime diffusionnel des ions  $O^{2-}$  dans une couche couvrante d'épaisseur constante, probablement identifiable avec celle, très mince, de dioxyde  $UO_2$  discernable au contact immédiat du monocarbure. L'oxygène moléculaire peut parvenir aisément à ce niveau grâce à la texture feuilletée, parallèlement aux faces de l'échantillon, de l'oxyde  $U_3O_8$  formé. Cette texture devant vraisemblablement se modifier aux températures plus élevées, nous nous sommes proposé d'examiner la cinétique de la même réaction entre 800 et 1000°C.

Les progrès réalisés dans la fusion des alliages uranium-carbone par bombardement électronique <sup>(2)</sup> ont rendu possible l'utilisation d'un produit élaboré par cette technique; sa composition correspond à la formule  $UC_{1,05}$  et sa teneur en oxygène est de 0,1 %. Les échantillons sont taillés en forme de parallélépipèdes et soumis à l'action d'un courant gazeux d'oxygène dilué par de l'argon.

L'avancement de la réaction a été suivi en fonction du temps à différentes températures et pressions, en mesurant directement l'épaisseur  $e$  du carbure consommé et l'épaisseur  $e'$  de l'oxyde formé.

Ce dernier produit possède encore, comme l'ont montré les examens radiocristallographiques, une composition variable allant de  $UO_2$ , au contact du carbure, à  $U_3O_8$  en surface. Mais, à la différence de ce qui avait été observé aux températures moins élevées, sa texture est caractérisée par des lignes de pores s'ordonnant perpendiculairement au substrat (*fig. 1*).

La figure 2, où sont représentées les courbes  $e^2 = f(t)$  et  $e'^2 = f'(t)$  résume les résultats obtenus sous une pression partielle  $p_{O_2}$  de 20 mm de mercure, la pression totale étant égale à 1 atm. Elle montre que la loi suivie est ici parabolique pendant toute la durée des expériences :

$$e^2 = kt; \quad e'^2 = k't.$$



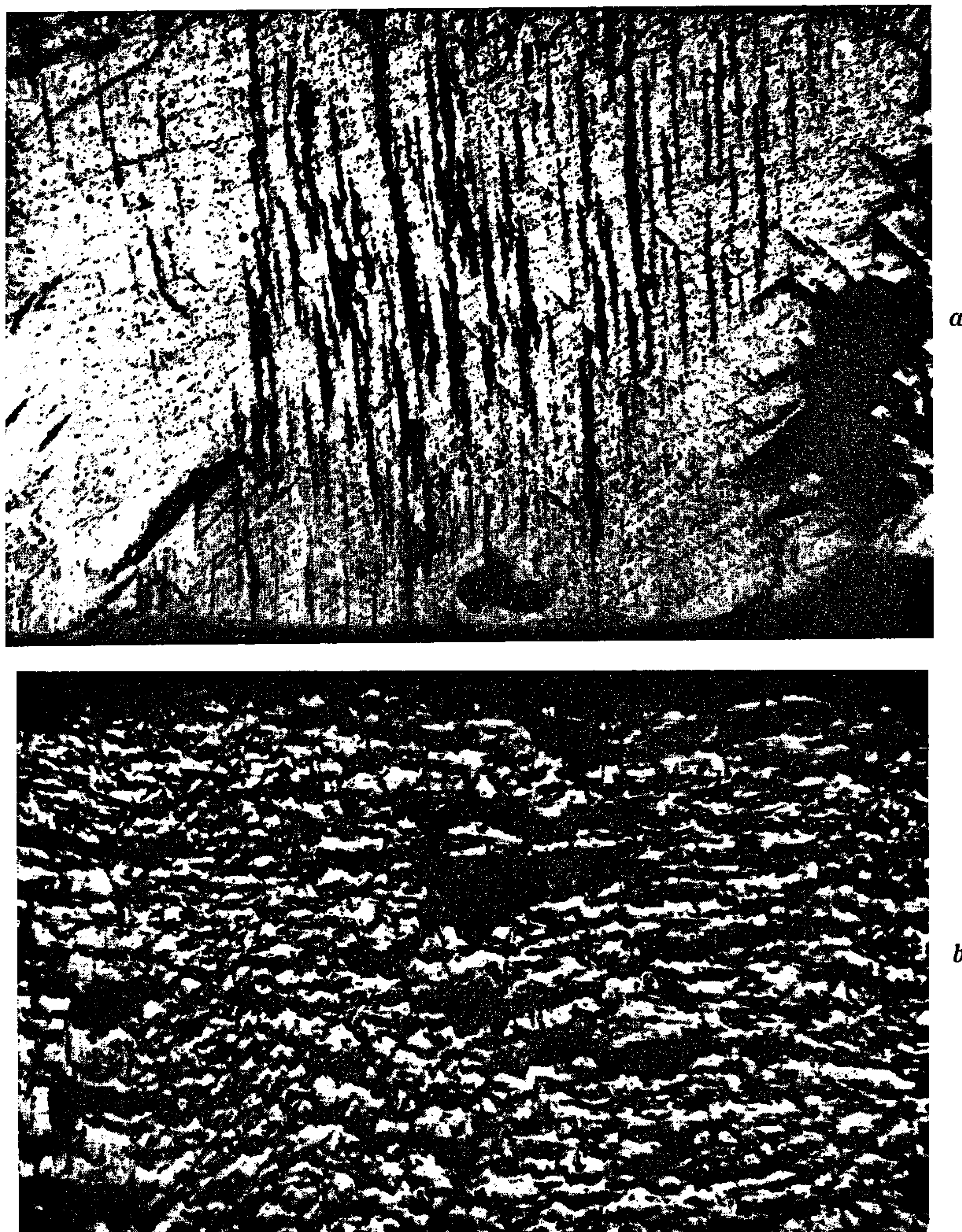


Fig. 1. — (a) Produit formé à 1000°C ( $G \times 100$ ); (b) Produit formé à 700°C ( $G \times 100$ ).

A partir de ces courbes et des constantes de vitesse  $k$  et  $k'$  qu'elles permettent de calculer, on a construit sur la figure 3 les diagrammes d'Arrhenius correspondants; les vitesses de croissance des deux épaisseurs  $e$  et  $e'$  varient avec la température et possèdent chacune une énergie d'activation bien définie :

$E = 25 \text{ kcal.mole}^{-1}$  pour la couche de monocarbure consommé;

$E' = 16 \text{ kcal.mole}^{-1}$  pour celle du produit formé.

En fait, bien qu'en cinétique hétérogène la définition d'une énergie d'activation présente certaines difficultés de principe, il est très probable que c'est la première de ces valeurs qui doit être retenue pour caractériser la réaction étudiée.



La seconde au contraire dépend, non seulement de la réaction elle-même mais encore du facteur d'expansion apparent  $z = e'/e$  qui varie de 2,5 à 1,8, quand la température s'élève de 800 à 1000°C, en suivant lui-même une loi de type Arrhenius.

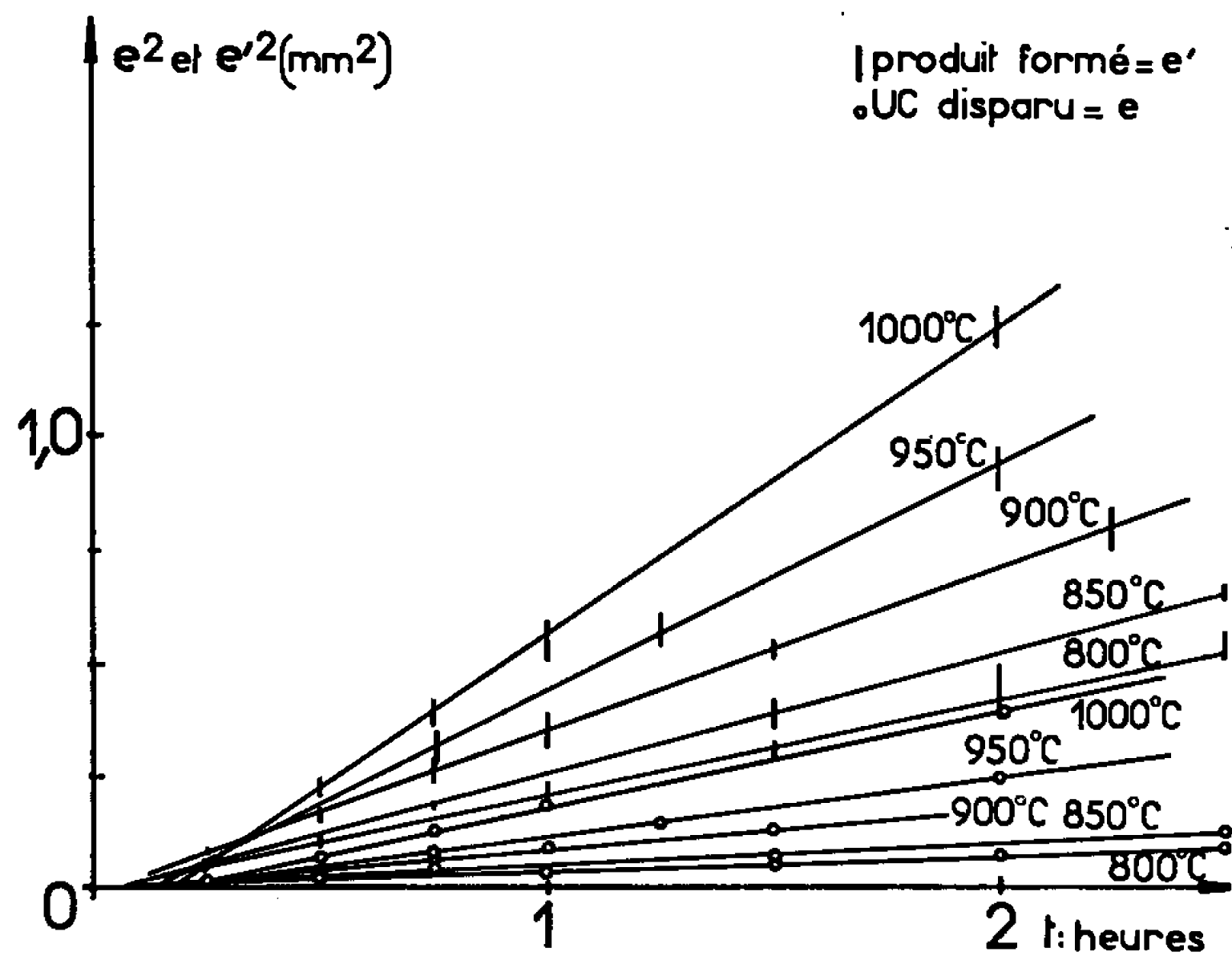


Fig. 2.

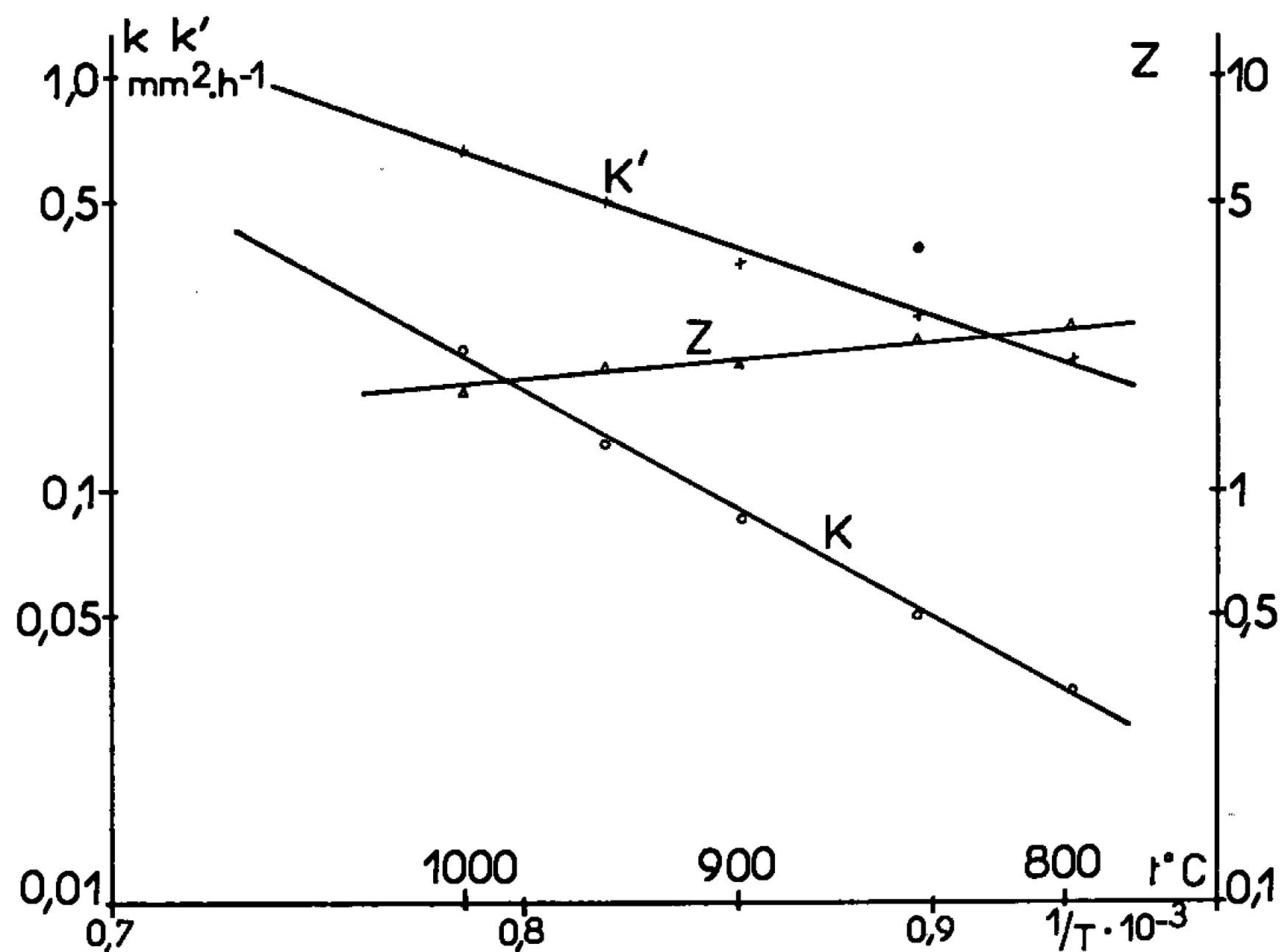


Fig. 3.

Ces observations ont été complétées en examinant l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de la réaction. On a fait varier cette pression de 20 à 400 mm, la pression totale du mélange étant toujours de 1 atm et la température de 900°C.

On constate que la réaction suit une loi parabolique à toute pression et que les constantes de vitesse  $k$  et  $k'$  peuvent être représentées en



fonction de la pression  $p$  par les expressions suivantes :

$$k = \frac{A p}{1 + B p}, \quad k' = \frac{A' p}{1 + B' p}$$

comme le montre la figure 4.

Ces résultats s'accordent avec l'hypothèse d'une relation entre la vitesse d'oxydation et la quantité de gaz adsorbée préalablement.

Notons enfin que le facteur d'expansion apparent  $z$  est pratiquement indépendant de la pression; il ne varie en effet que de 2,41 à 2,59 quand celle-ci croît de 20 à 400 mm.

*En résumé*, la cinétique d'oxydation du monocarbure d'uranium, linéaire de 500 à 800°C, devient parabolique à partir de cette température, l'évo-

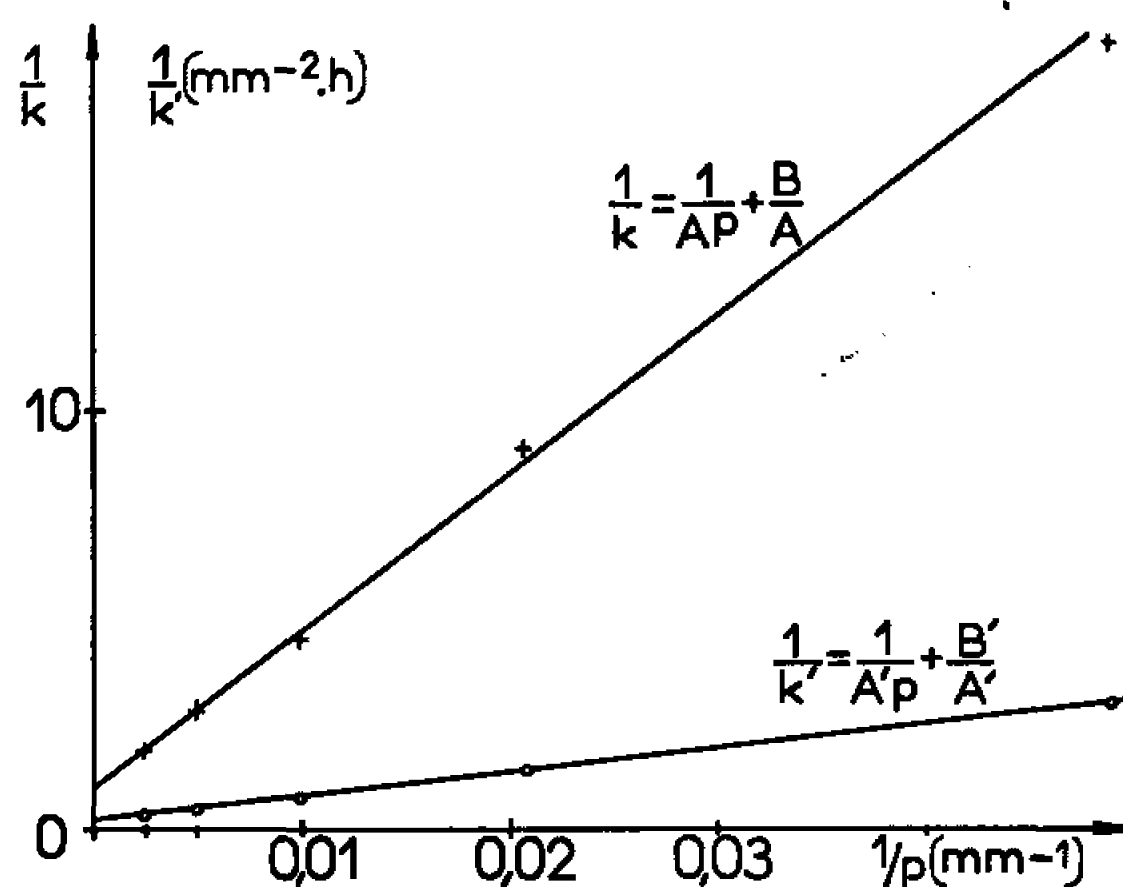


Fig. 4.

lution de texture du produit formé ne permettant plus au gaz de pénétrer librement jusqu'à l'interface réactionnelle. En fait, la transition du régime linéaire au régime parabolique n'est pas aussi nette que l'indiquent les valeurs ci-dessus : Elle semble dépendre de la composition des échantillons de carbure et s'étendre au moins sur une centaine de degrés (700-800°C). Ce domaine de température correspond sans doute à une modification des conditions de frittage naturel de l'oxyde engendré. Cependant, l'énergie d'activation reste à peu près constante, quelle que soit la loi cinétique entre 550 et 1000°C : il a été en effet vérifié que pour l'échantillon étudié ici en régime linéaire (500 à 700°C) elle est de 24 kcal.mole<sup>-1</sup>. Le processus essentiel de cette réaction, déterminant cette grandeur, consiste donc vraisemblablement, quelle que soit la température, en une diffusion d'anions O<sup>2-</sup> au voisinage immédiat du carbure à travers une couche étanche de dioxyde plus ou moins stœchiométrique.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. BESSON, C. MOREAU et J. PHILIPPOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4079.

(<sup>2</sup>) P. L. BLUM et J. DEVILLARD, *Symposium on carbides in nuclear energy*, Harwell, 1963, p. 753.

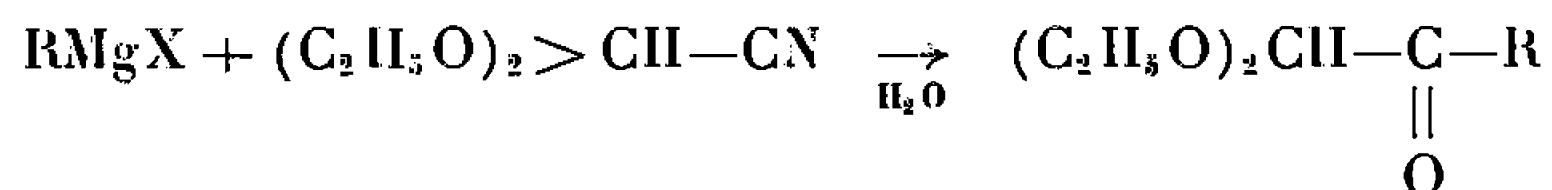


CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acétals de glyoxals à partir du diéthoxyacétonitrile*. Note (\*) de M. RAYMOND DULOU et DIMITRI SAVOSTIAÏOFF, présentée par M. Paul Pascal.

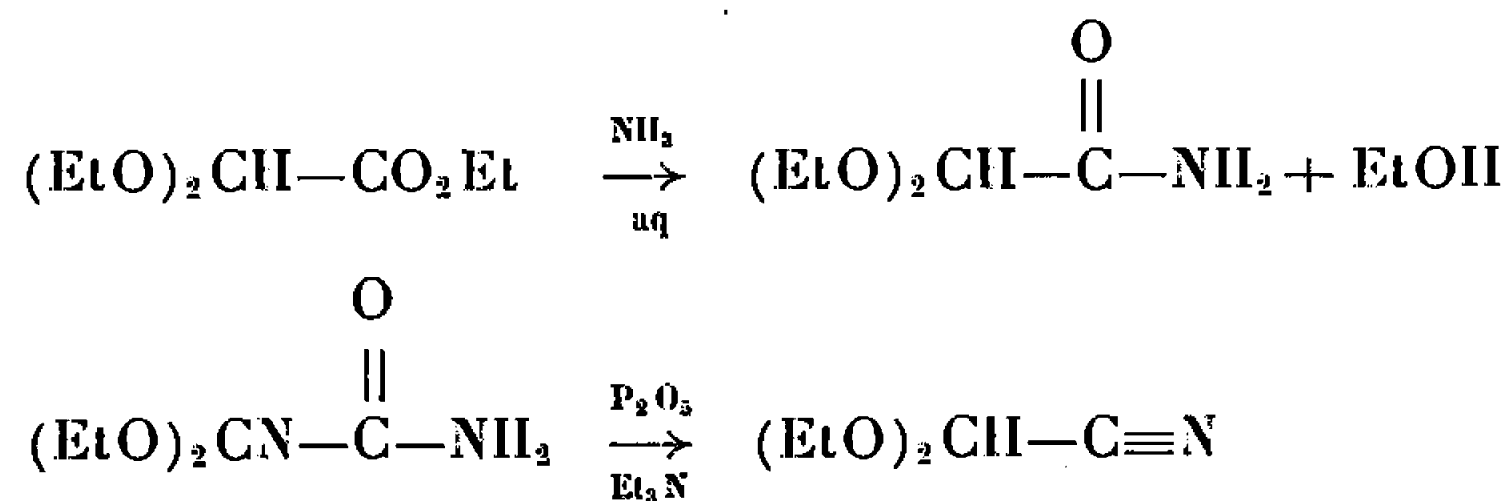
Nous avons étudié une synthèse des acétals de glyoxals à partir du diéthoxyacétonitrile et d'un certain nombre de dérivés organomagnésiens mixtes.

Il nous a semblé intéressant d'utiliser le diéthoxyacétonitrile qui est l'acétal diéthylique du glyoxynitrile pour la préparation, par une synthèse magnésienne, d'acétals de glyoxals, dont on ne connaît que relativement peu de préparations directes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>10</sup>)]. En effet, ces acétals peuvent être formés, soit par action d'organomagnésiens sur des dialcoxyacétylpipéridines [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>10</sup>)], soit par action du chlorure de nitrosyle sur les méthyleétones en présence d'alcool (<sup>2</sup>). Ils peuvent également être préparés par acétalisation de glyoxals obtenus par oxydation des cétones (<sup>3</sup>).

Nous avons fait réagir un certain nombre de dérivés organomagnésiens mixtes sur le diéthoxyacétonitrile



Pour cela nous avons préparé le diéthoxyacétonitrile d'après Me Elvain (<sup>4</sup>), par une méthode qui consiste dans une première étape à faire l'ammonolyse du diéthoxyacétate d'éthyle, puis à déshydrater le diéthoxyacétamide obtenu par l'anhydride phosphorique en présence de triéthylamine,



Ce nitrile peut être préparé également par une méthode plus simple (<sup>5</sup>) consistant à faire réagir l'acide cyanhydrique à 150° sur l'orthoformiate d'éthyle.

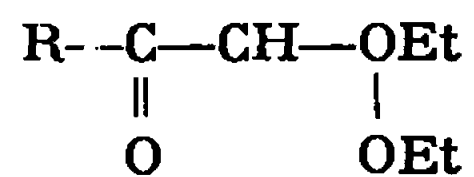
MODE OPÉRATOIRE. — 1. *Diéthoxyacétonitrile*. — Le diéthoxyacétonitrile a été préparé d'après (<sup>4</sup>) en deux étapes. Rendement par rapport au diéthoxyacétate d'éthyle de départ : 77 %.

Analyse : C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> 129, calculé %, C 55,85; H 8,52; N 10,85; trouvé %, C 55,65; H 8,73; N 10,84.

2. *Acétals de glyoxals*. — Dans tous les cas le mode opératoire est le même : à environ 0,2 mole d'organomagnésien RMgX en solution dans l'éther (les concentrations des magnésiens utilisés varient entre 1,0



TABLEAU I.



262, N° 7.)

Température d'ébullition (°C/mm Hg)

trouvé.

litt.

Rdt (%)

trouvé.

calculé.

trouvé.

calculé.

trouvé

litt.

trouvé.

litt.

trouvé.

calculé.

R.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> . . . . .

Iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> . . . . .

n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> . . . . .

n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> . . . . .

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . . . . .

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> cyclohexyle . . . . .

98-100/55

62-68/10-12 (8)

103-104/45

—

104-107/9

222/700  
94/8-9 (7)

126-130/10-11

—

135-136/12

129-132/7 [(2), (8)]

108-113/10

E<sub>1,5</sub> 85° (8)

80

79

94

94

80

95

60,16

61,98

65,47

68,03

69,37

67,29

60

62,07

65,34

67,82

69,23

67,39

9,98

10,35

10,97

11,30

7,69

10,40

10

10,34

10,89

11,40

7,50

10,28

1,408

1,408

1,420

1,426

1,505

1,448

—

—

1,427 (7)

—

1,4998 (2)

n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4435 (9)

0,929

0,910

0,913

0,886

1,040

0,961

—

—

0,912 (7)

—

1,044 (2)

—

42,1

47,1

56,1

66,6

59,2

60

41,8

46,4

55,6

64,9

58,1

58,0



et 1,9 mole/kg) on ajoute, en agitant, 0,1 mole (12,9 g) de diéthoxyacétonitrile en solution dans 150 ml d'éther anhydre. L'agitation est maintenue pendant 1 h après la fin de l'addition, puis le mélange réactionnel abandonné 12 h à la température ambiante.

L'hydrolyse est effectuée en versant le milieu réactionnel dans une solution de 50 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans 200 ml d'eau. La solution obtenue étant à pH 9, est ensuite acidifiée à pH 2-3 par de l'acide chlorhydrique concentré et agitée environ 1 h. Il est indispensable d'acidifier la solution car en milieu basique la cétimine  $\text{R}-\text{C}-\text{CH}(\text{OEt})_2$  est stable et soluble dans



l'éther, toutefois il faut éviter un milieu trop acide qui risquerait d'hydrolyser partiellement la fonction acétal.

La phase étherée est ensuite isolée, puis la phase aqueuse est extraite deux fois avec 250 ml d'éther, les fractions étherées réunies et séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , l'éther chassé et les produits obtenus distillés sous vide. Les rendements sont excellents (80 à 95 %).

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) E. PODREBARAC et coll., *J. Med. Chem.*, 6, 1963, p. 283-288.

(<sup>2</sup>) H. A. STANSBURY et D. T. MANNING, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3755.

(<sup>3</sup>) H. L. RILEY et coll., *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1875.

(<sup>4</sup>) Mc ELVAIN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2661.

(<sup>5</sup>) J. G. ERIKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1338 et U.S.P. 2.519.957, 1950.

(<sup>6</sup>) H. D. DAKIN et H. W. DUDLEY, *J. Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 2457.

(<sup>7</sup>) H. R. HENZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1954, p. 4580.

(<sup>8</sup>) J. V. TORREY et coll., *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 289.

(<sup>9</sup>) B. D. TIFFANY et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1682.

(<sup>10</sup>) A. WOHL et M. LANGE, *Ber.*, 41, 1908, p. 3612.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,  
et Laboratoire de Mécanismes de Réactions  
associé au Centre National de la Recherche Scientifique,  
24, rue Lhomond, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Cope des éthane-diols  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -diéthyléniques du type  $R-CH=CH-CH(OH)-CH(OH)-CH=CH-R$ .*  
Note (\*) de MM. **JOSSELIN CHUCHE** et **JOSEPH WIEMANN**, transmise par M. Charles Dufraisse.

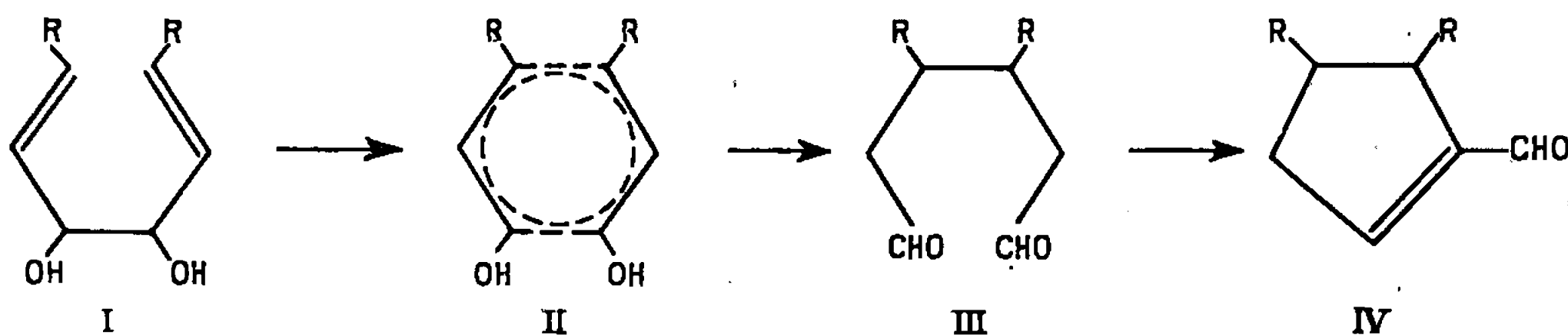
La séparation et l'étude des différents isomères obtenus par transposition thermique des glycols bisecondaires symétriques  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -diéthyléniques ( $R = CH_3$  ou  $C_6H_5$ ) montre que la réaction s'effectue par l'intermédiaire d'un état de transition dans lequel les atomes de carbone des systèmes hexadiéniques prennent une conformation chaise. Ces résultats sont confirmés par les données thermodynamiques.

La transposition de Cope (<sup>1</sup>) a été très étudiée ces dernières années; en particulier S. A. Berson et M. Jones ont récemment (<sup>2</sup>) proposé le terme de réarrangement « oxy. Cope » lorsque le système hexadiénique 1-5 de départ possède un substituant OH placé en position 3. Les exemples décrits appartiennent tous à des séries bicycliques; nous avons réalisé la transposition en série alicyclique de glycols de type I (substituants OH en position 3 et 4).

Urion (<sup>3</sup>) a montré que les glycols diéthyléniques du type I se transposent sur alumine vers 300°C pour donner un aldéhyde cyclopenténique. Un mécanisme de transposition a été proposé par l'un d'entre nous faisant intervenir le catalyseur (<sup>4</sup>). Sans catalyseur la réaction n'a pas lieu (<sup>3</sup>).

Nous avons pu réaliser cette transposition thermiquement (chauffage prolongé à 240-260° du glycol dans un ballon sous un vide tel que le produit de transposition distille au fur et à mesure de sa formation) avec de bons rendements : 40 % pour  $R = H$ ,  $CH_3$  et pratiquement quantitatif pour  $R = C_6H_5$ . D'autre part la transposition du diméthyl-1.2, divinyl-1.2 éthane-diol conduit à l'octanedione-2.7.

La formation de l'aldéhyde cyclopenténique IV s'interprète aisément en admettant dans une première étape un réarrangement de Cope [(<sup>2</sup>), (<sup>5</sup>)] qui conduit à II, forme énolique de l'aldéhyde adipique disubstitué III; cet aldéhyde III, dans une deuxième étape, se cyclise par crotonisation interne.





L'aldéhyde cyclopenténique disubstitué IV possédant deux carbones asymétriques peut exister sous forme *cis* ou *trans*. La séparation et l'identification des isomères obtenus nous a permis de préciser le mécanisme de cette réaction. Nous avons isomérisé :

— un mélange à 50 % environ des isomères méso et racémique <sup>(6)</sup> du divinyl-glycol ( $R = H$ ) et du dipropényl-glycol ( $R = CH_3$ );

— l'isomère méso du distyryl-glycol :  $F_{156}^{\circ}C$  ( $R = C_6H_5$ ) et l'isomère racémique du distyryl-glycol :  $F_{108,5}^{\circ}$  ( $R = C_6H_5$ ).

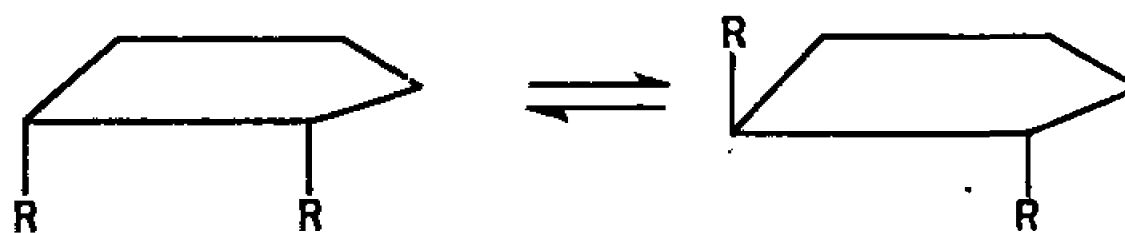
Les résultats sont les suivants :

$R = H$  : formyl-1 cyclopentène (un seul isomère possible);

$R = CH_3$  : diméthyl-4.5 formyl-1 cyclopentène *cis* : 24 %, *trans* : 76 %;

$R = C_6H_5$  : diphényl-4.5 formyl-1 cyclopentène *trans*, quel que soit l'isomère de départ.

Bien que différents, ces résultats sont très proches de ceux obtenus lors de l'équilibration sur charbon palladié en présence d'hydrogène de dérivés cyclopentaniques disubstitués [ $R = CH_3$  <sup>(7)</sup> et  $R = C_6H_5$  <sup>(8)</sup>].



A  $250^{\circ}C$ , lorsque  $R = CH_3$ , l'isomérisation du diméthyl-cyclopentane *trans* conduit à un mélange contenant 17,8 % de *cis* et 72,2 % de *trans*. A  $110^{\circ}C$ , l'équilibre à partir du *trans*-diphényl-cyclopentane s'établit comme suit : 2,99 % de *cis* et 97,01 de *trans*. La différence d'énergie libre entre les deux isomères est de 1,76 kcal/mole pour  $R = CH_3$  et de 2,3 kcal/mole pour  $R = C_6H_5$  à  $25^{\circ}$ .

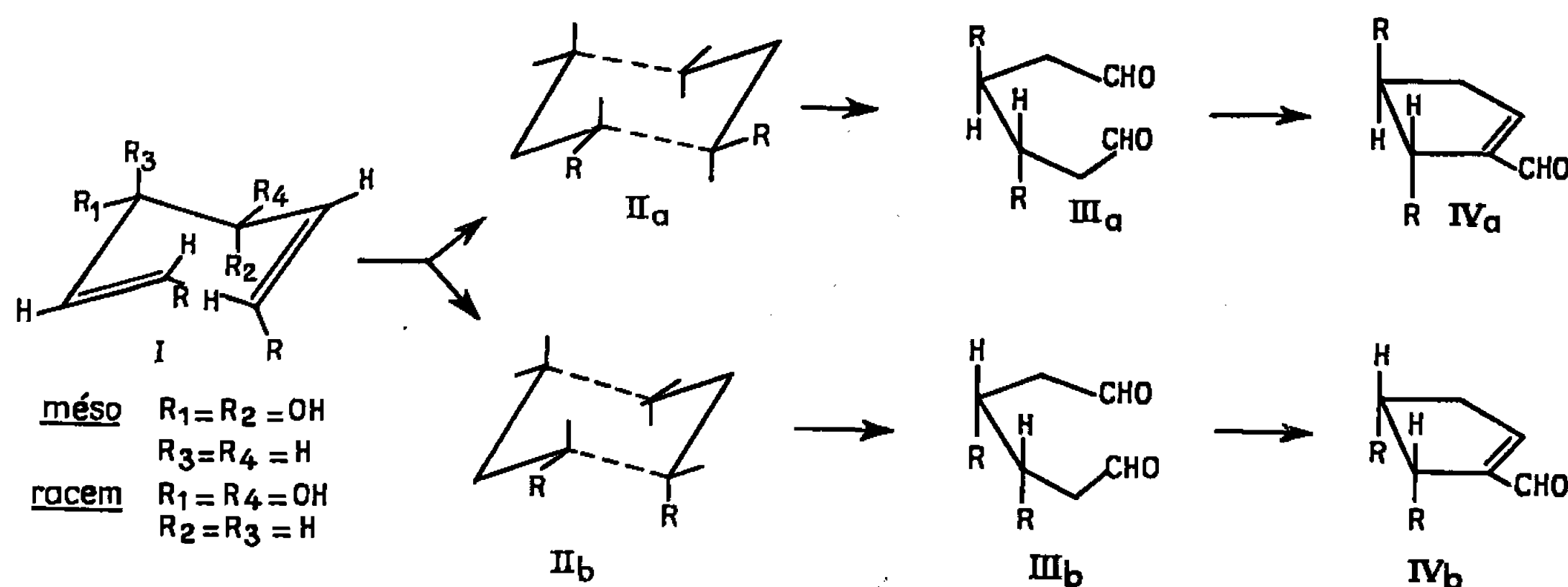
L'aldéhyde IV étant prélevé au fur et à mesure de sa formation, la composition du mélange d'isomères traduit assez justement la composition du mélange au moment de sa formation, d'ailleurs nous avons montré qu'un chauffage prolongé (12 h) à  $250^{\circ}C$  ne modifie pas la composition d'un mélange enrichi en l'isomère *cis* ( $R = CH_3$ ).

D'autre part si nous envisageons un mécanisme à quatre centres <sup>(5)</sup>, les six atomes participant au réarrangement disposés sous forme chaise, nous constatons : 1<sup>o</sup> que la configuration de l'isomère obtenu doit être indépendante de l'isomère de départ (vérifié pour le distyryl-glycol) et que, 2<sup>o</sup> la transposition doit conduire préférentiellement à l'aldéhyde adipique disubstitué racémique III a, car l'état de transposition II a (deux radicaux R en positions équatoriales) est moins encombré que II b (radicaux en positions axiale et équatoriale), puis à l'aldéhyde cyclopenténique *trans* IV a. Le stéréochimie de la réaction est confirmée par les

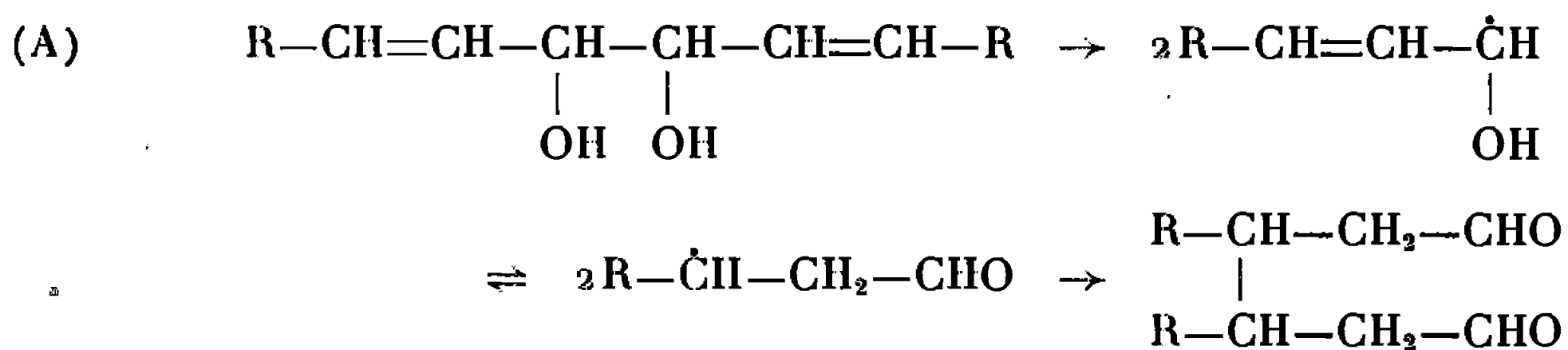


données thermodynamiques; ainsi si nous admettons la valeur de 1,61 kcal pour les différences d'énergie libre entre II *a* et II *b* ( $R = CH_3$ ), valeur trouvée <sup>(9)</sup> pour les deux isomères du diméthyl-1.2 cyclohexane à 25°, le calcul montre que II doit être représenté à 250° par des pourcentages de II *a* et de II *b*, voisins des 74 et 26 % trouvés expérimentalement pour IV *a* et IV *b*.

Un mécanisme à six centres (forme bateau) conduirait préférentiellement à l'isomère *cis*.



Un mécanisme de transposition par coupure homolytique du glycol selon le schéma A <sup>(10)</sup> semble exclu (formation du radical libre mésomère, soudure de deux radicaux) car il favoriserait la formation de l'aldéhyde adipique méso moins encombré et par suite, l'aldéhyde cyclopenténique *cis*, or ce dernier ne se forme pas lorsque  $R = C_6H_5$ .



La structure formyl-cyclopenténique de tous les isomères est établie par infrarouge : bandes  $\nu_{(C=O)}$  et  $\nu_{(C=C)}$  respectivement vers 1675 et 1615  $cm^{-1}$ , par ultraviolet <sup>(11)</sup> :  $\lambda_{max}$  vers 237  $m\mu$  caractéristique du groupement formyl-cyclopentène et résonance magnétique nucléaire : un hydrogène aldéhydique singulet ou très faiblement couplé et un proton éthylénique.

Les structures *cis* et *trans* des diméthyl-4.5 formyl-1 cyclopentène séparés sur colonne Haage, ont été établies par résonance magnétique nucléaire : le déplacement chimique vers les champs faibles par rapport au tétraméthylsilane est plus faible pour le dérivé *cis* ( $\delta_{CH_2} = 63$  et 70,5 c/s) que pour le dérivé *trans*  $\delta_{CH_2} = 72$  et 75,5 c/s en accord avec les résultats obtenus pour les *cis* et *trans* tétraméthyl-2.2.4.5 dioxolanes <sup>(12)</sup>. De plus,



le dérivé *cis* possède un point d'ébullition ( $\bar{E}_{15}$  66°C) plus élevé que le dérivé *trans* ( $\bar{E}_{15}$  62°C) <sup>(7)</sup> et un temps de rétention plus grand en chromatographie de partage en phase vapeur.

*Trans* : dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 157-158°C; semicarbazone, F 180-181°C;

*Cis* : dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 163-163°C,5; semicarbazone, F 202-203°C,5.

Les analyses sont en accord avec les formules correspondant à ces dérivés.

La structure *trans* du diphenyl-4.5 formyl-1 cyclopentène est établie également par résonance magnétique nucléaire <sup>(8)</sup>. Nous avons préparé l'alcool éthylénique correspondant par hydrogénation à l'aide de l'hydroborure de potassium pour déplacer le proton éthylénique qui apparaissait dans le domaine de résonance des protons benzéniques; la bande benzénique de cet alcool, très fine, est caractéristique d'une structure *trans* <sup>(8)</sup>. D'autre part, l'étude comparée du déplacement chimique des protons CH portés par le carbone en  $\alpha$  des phényles avec celui de l'isomère *cis*, préparé par ailleurs <sup>(8)</sup>, permet d'arriver à la même conclusion.

*Trans* : dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 239-240°C.

(\*) Séance du 17 janvier 1966.

(1) A. C. COPE et E. M. HARDY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 441.

(2) J. A. BERSON et M. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5017 et 5019.

(3) E. URION, *Ann. Chim.*, 1, 1934, p. 5.

(4) J. WIEMANN et SA-LE-THI-THUAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1537, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2903.

(5) W. VON E. DOERING et W. R. ROTH, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 67.

(6) Dosage effectué par R. M. N., J. WIEMANN, G. DANA, SA-LE-THI-THUAN et M. BRAMI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3724.

(7) A. L. LIBERMAN, G. K. GUR'YANOVA et B. A. KAZANSKII, *Dokl. Akad. Nauk*, 148, 1963, p. 591; *C. A.*, 59, 1963, p. 2662.

(8) D. Y. CURTIN, H. GRUEN, Y. G. HENDRICKSON et H. E. KNIPMEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4838.

(9) E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon compounds*, Mc Graw Hill Book Inc., p. 213.

(10) N. A. SÖRENSEN, J. STENE et E. SAMUELSEN, *Ann. Chem.*, 843, 1940, p. 132-142.

(11) W. M. SCHUBER et W. A. SWEENEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2297.

(12) F. A. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 747.

(13) J. CHUCHE, Travail en cours.

(Laboratoire de Chimie organique structurale,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)

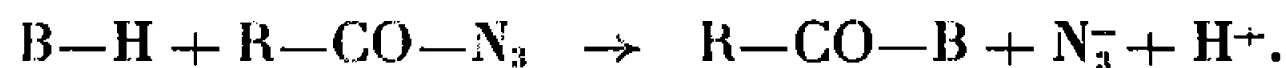


CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des carbonylazides sur le malodinitrile.*

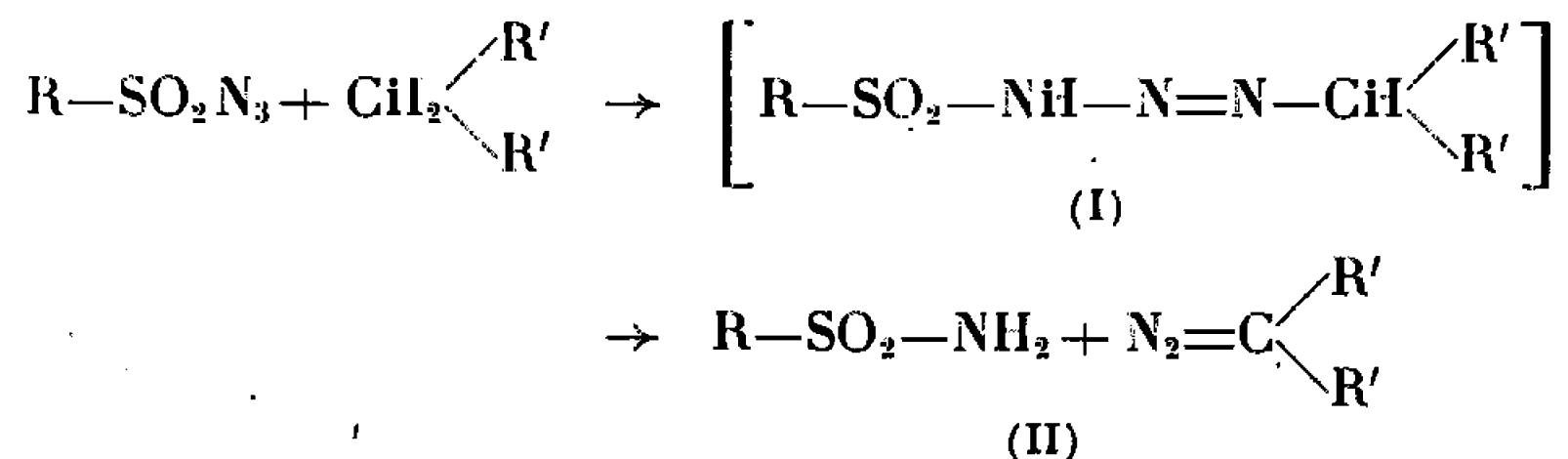
Note (\*) de MM. **ROLAND MERTZ** et **JEAN-PIERRE FLEURY**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le malodinitrile réagit avec les carbonylazides en substituant le reste azidure avec formation des acylmalodinitriles correspondants. Les rendements sont voisins de ceux obtenus quand on utilise les chlorures d'acides.

L'utilisation des carbonylazides dans la synthèse de dérivés acylés est connue depuis fort longtemps <sup>(1)</sup> et a été exploitée notamment pour l'obtention de polypeptides [voir entre autres <sup>(2)</sup>]. Dans ce type de réaction l'agent nucléophile B—H attaque le carbone du groupe C=O et substitue le reste azidure :



On connaît mal par contre l'action des méthylènes actifs sur les carbonylazides. Des auteurs russes <sup>(3)</sup> décrivent l'obtention de cétones à partir de chlorures d'alcoylmagnésium et de benzoylazide et Regitz <sup>(4)</sup> envisage le remplacement du *p*-tosylazide par le *p*-nitrobenzoylazide en tant que véhicule du groupe diazo dans la réaction avec la diméthyl-2.2 dioxanne-1.3 dione-4.6. Dans ce cas, le carbonylazide réagirait avec le méthylène actif comme un sulfonylazide <sup>(5)</sup> (attaque de l'agent nucléophile sur l'azote terminal du groupe N<sub>3</sub>).



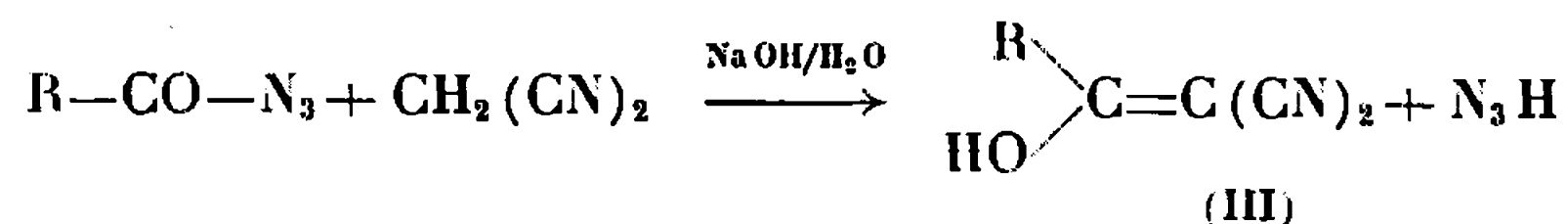
Le dérivé diazoïque (II) est en général le terme ultime de la réaction; le triazène intermédiaire (I) n'a pu être isolé que dans le cas du malodinitrile ( $R = p-CH_3-C_6H_4-$ ,  $R' = CN$ ) <sup>(6)</sup>.

Il nous a donc paru intéressant de connaître la réactivité des méthylènes actifs vis-à-vis des carbonylazides. Dans nos premiers essais nous avons utilisé le malodinitrile, soit en milieu aqueux en présence de soude, soit en milieu étheré en présence de triéthylamine.

*Réaction en milieu aqueux.* — Le carbonylazide (0,1 mole), dissous dans l'éther, est ajouté sous agitation à une solution aqueuse contenant 0,1 mole de malodinitrile et 0,2 mole de soude. Après 10 h de



réaction on acidifie à l'acide chlorhydrique 5 N. Le produit qui précipite dans ces conditions est l'acylmalodinitrile (III) [sous sa forme énolique <sup>(7)</sup>]. L'agent nucléophile a donc réagi sur la fonction carbonyle suivant la réaction globale :



Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour différents carbonylazides.

Acylmalodinitrile obtenu (III), R =	Rdt (%) ( <sup>a</sup> ).	Solvant de cristallisation.	F (°C).	F (°C) litt. ( <sup>8</sup> ).
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — . . . . .	87	Acétonitrile	127 ( <sup>d</sup> )	127
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — . . . . .	84	Ac. acétique	192 ( <sup>b</sup> ), ( <sup>d</sup> )	200
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — . . . . .	81	—	177 ( <sup>c</sup> ), ( <sup>d</sup> )	197

(<sup>a</sup>) Rendement en produit brut non cristallisé par rapport à R—CO—N<sub>3</sub> engagé.

(<sup>b</sup>) Sel de pyridinium, F 172°, litt. (<sup>7</sup>) 172°.

(<sup>c</sup>) Ce produit brut n'a pas été cristallisé. Il contient environ 17 % d'acide *p*-anisoïque (dosé par spectroscopie infrarouge), difficilement séparable de l'acylmalodinitrile.

(<sup>d</sup>) L'identité des acylmalodinitriles a été confirmée par l'analyse élémentaire, point de fusion de mélange, et comparaison des spectres infrarouges avec ceux de produits de référence (<sup>7</sup>).

*Réaction dans l'éther en présence de triéthylamine.* — La solution étherée de carbonylazide (0,1 mole) est additionnée au mélange malodinitrile (0,1 mole) et triéthylamine (0,2 mole) également dissous dans l'éther. Une huile colorée décante rapidement. Elle est constituée essentiellement du sel de triéthylamine de l'acylmalodinitrile (III). De cette huile on obtient par traitement à l'acide chlorhydrique 5 N l'acylmalodinitrile (III) que l'on filtre. Les rendements sont nettement inférieurs à ceux obtenus en milieu aqueux (50 % pour R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—, 59 % pour R = *p*-NO<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 50 % pour R = *p*-CH<sub>3</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—). Dans le filtrat acide il précipite en petites quantités (1,5 g) un dérivé (IV) de structure inconnue (% C 36,94, N 42,05, Cl 19,75; bandes NH et CN par absorption infrarouge, absence de bandes d'absorption du noyau benzénique, déc. à 130°) absolument identique à un dérivé obtenu dans des conditions analogues (triéthylamine/éther) à partir du *p*-tosylazide et de malodinitrile. Il s'agit vraisemblablement d'un produit de transformation du diazomalodinitrile. Sa structure est actuellement à l'étude. Mais sa présence nous indique une réaction partielle du malodinitrile sur l'azote terminal du carbonylazide.

*Conclusions.* — Contrairement aux sulfonylazides les carbonylazides réagissent avec le malodinitrile essentiellement avec substitution du reste azidure et formation de l'acylmalodinitrile correspondant. Toutefois



en milieu étheré une réaction partielle sur l'azote terminal de l'azide a lieu avec formation de dérivés de structure encore inconnue.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) CURTZIUS, *J. prakt. Chem.*, 52, 1895, p. 243.

(<sup>2</sup>) T. WIELAND et H. DETERMANN, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, 2, 1963, p. 358.

(<sup>3</sup>) V. YA. POCHNINOK et V. P. POMPA, *C. A.*, 53, 1959, p. 11289 b.

(<sup>4</sup>) M. REGITZ et D. STADLER, *Ann. Chem.*, 687, 1965, p. 214.

(<sup>5</sup>) W. VON E. DOERING et C. H. DE PUY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5955.

(<sup>6</sup>) J.-P. FLEURY, D. VON ASSCHE et A. BADER, *Tetrahedron Lett.*, 1965, p. 1399.

(<sup>7</sup>) B. LIBIS et J.-P. FLEURY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3323.

(<sup>8</sup>) J.-P. FLEURY et B. LIBIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 413.

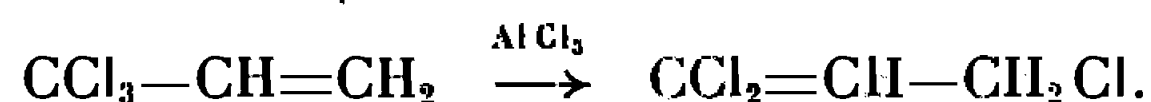
(Laboratoire de Chimie organique générale,  
École Supérieure de Chimie, Mulhouse, Haut-Rhin.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions anisotropiques de l'aldéhyde trichloro-4.4.4 crotonique*. Note (\*) de MM. ANDRÉ LE COQ et ÉMILE LEVAS, présentée par M. Georges Champetier.

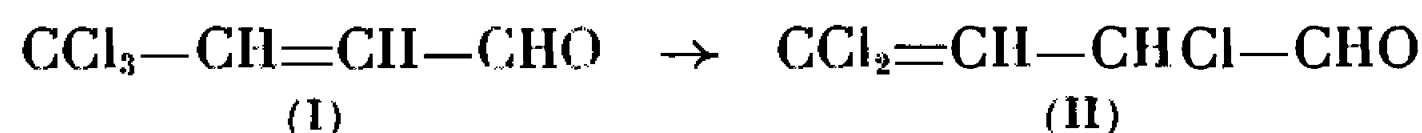
La réduction et la condensation avec  $C_6H_5MgBr$  de l'aldéhyde  $CCl_3-CH=CH-CHO$  conduisent aux dérivés de  $CCl_2=CH-CHCl-CHO$ . En l'absence de catalyseur, synthèse diénique normale avec formation d'un aldéhyde cyclohexénique; en présence de  $AlCl_3$ , obtention d'un dérivé du dihydro- $\alpha$ -pyranne avec également transposition anisotropique.

De nombreux auteurs et en particulier Kirrmann, Nesmeyanov et leurs collaborateurs, ont étudié la transposition allylique, directe ou au cours de réactions de double décomposition, de composés renfermant un groupement  $CCl_3-C=C<$ . L'exemple le plus simple est celui du trichloro-3.3.3 propène :



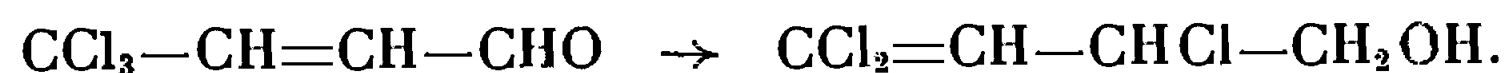
Nous avons étudié la possibilité de transposition de ce type dans le cas de l'aldéhyde  $CCl_3-CH=CH-CHO$  dont nous avons récemment donné un mode de préparation à partir de l'acétal de l'acroléine (<sup>1</sup>).

La transposition directe

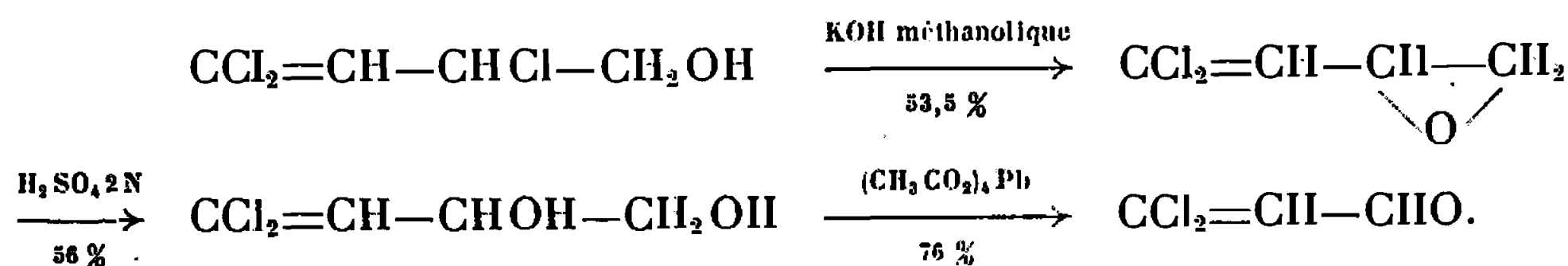


(par chauffage de l'aldéhyde en présence de  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$  ou  $FeCl_3$ ) n'a pu être observée, ce qui est sans doute dû à la stabilisation par résonance du système conjugué (I). En effet, les réactions de transformation du carbonyle faisant disparaître cette conjugaison s'accompagnent d'une transposition et mènent aux dérivés de l'aldéhyde (II) : c'est le cas pour la réduction en alcool, l'action de  $C_6H_5MgBr$  et la condensation avec le diméthylbutadiène en présence de  $AlCl_3$ , tandis que l'oxydation en acide (<sup>1</sup>) et la synthèse diénique en l'absence de catalyseur conduisent aux produits normalement attendus.

1° RÉDUCTION PAR  $KBH_4$ . — Réalisée à  $-30^\circ$ , elle mène au trichloro-1.1.3 butène-1 ol-4 (Rdt 53 %) :



Cet alcool possède en effet une forte bande infrarouge à  $1624\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'un groupement  $CCl_2=CH$  non conjugué et a pu être dégradé en dichloracroléine par la suite de réactions





L'action de HCl concentré sur l'époxyde conduit à un alcool identique (spectre et phényluréthane) à l'alcool de départ : la transposition a donc bien lieu lors de la réduction de l'aldéhyde et non au cours de l'action de la potasse sur l'alcool.

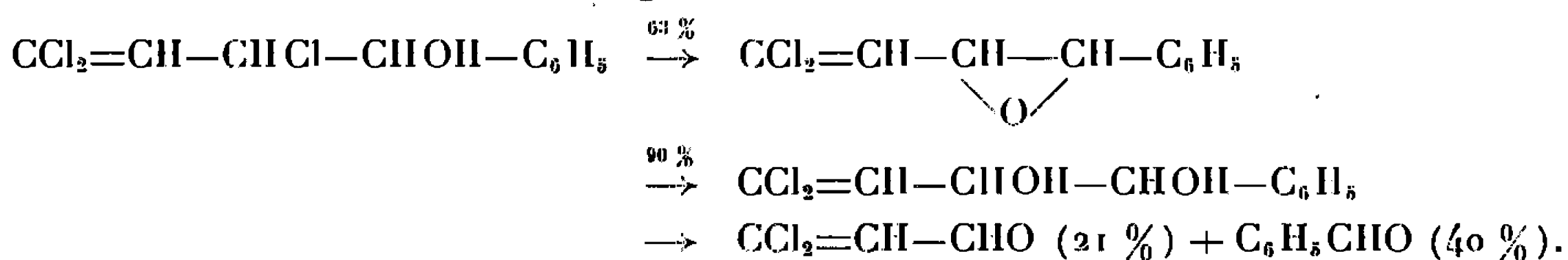
Des essais d'oxydation de  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$  en acide ou en aldéhyde par  $\text{CrO}_3$  ou  $\text{MnO}_2$  ont échoué.

L'époxyde peut constituer un point de départ pour de nouvelles synthèses actuellement en cours d'étude.

## 2° ACTION DE $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ :

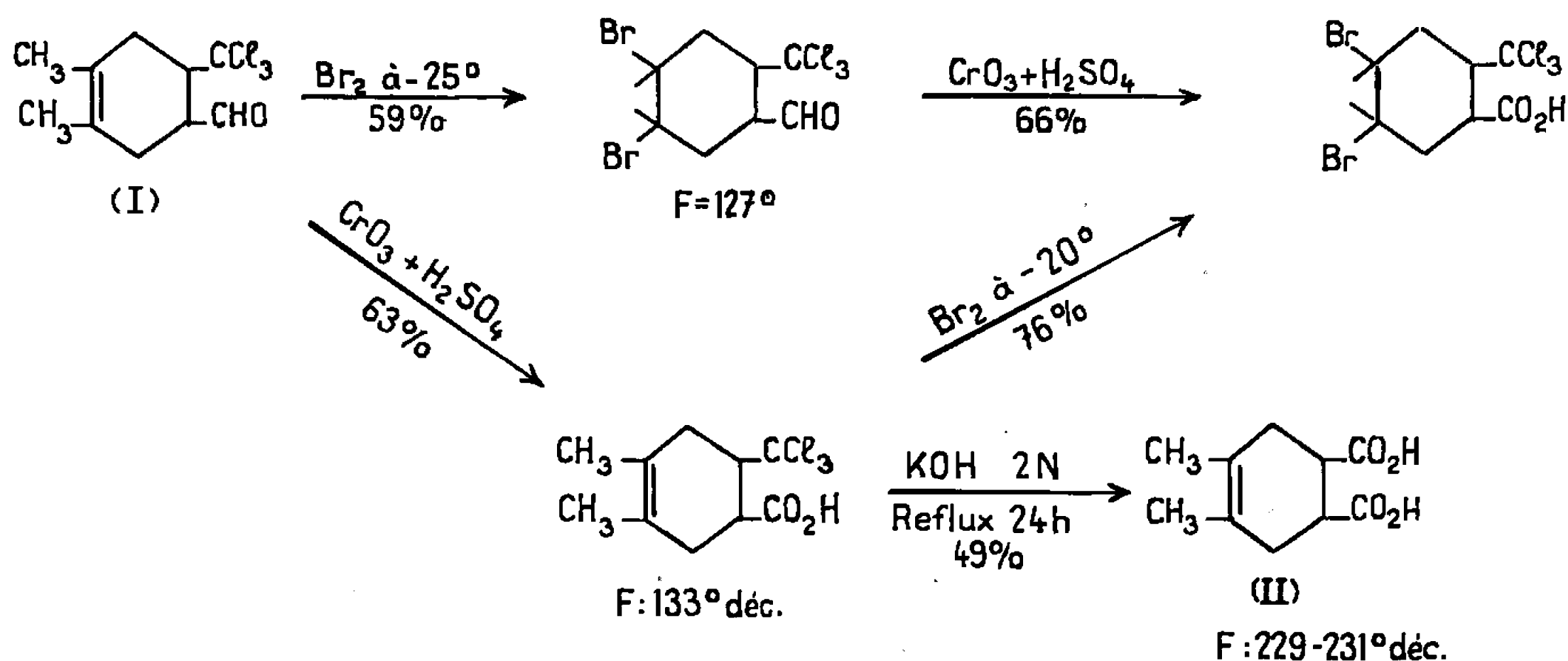


Le rendement dépend de la température de condensation : 35 % à température ordinaire, 58 % à  $-10^\circ$ . La structure de l'alcool a été établie à l'aide d'une méthode analogue à la précédente :



Le glycol n'est pas distillable sans décomposition; le rendement de 90 % est relatif à un produit brut dont nous avons vérifié la structure par spectrographie infrarouge.

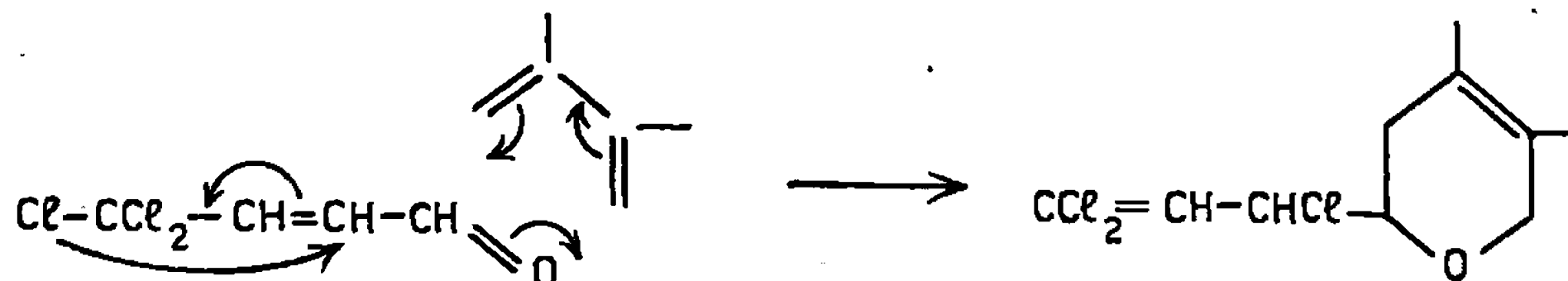
3° CONDENSATION AVEC LE DIMÉTHYL-2.3 BUTADIÈNE-1.3. — a. *En l'absence de catalyseur.* — Le produit normalement attendu (I) est obtenu avec un rendement de 74 à 84 % par simple chauffage du mélange pendant 5 h à  $110-115^\circ$ ; sa structure a été confirmée en le transformant en divers dérivés et en particulier en un diacide (II) identique (point de fusion et spectre) au diacide *trans* préparé en saponifiant le diester résultant de la condensation à l'autoclave du fumarate de méthyle avec le diméthyl-2.3 butadiène-1.3 :



b. *En présence de  $\text{AlCl}_3$ .* — Le chauffage au reflux pendant 5 h d'une solution dans  $\text{CCl}_4$  de l'aldéhyde (1 mole), du diène (1,4 mole) et de



$\text{AlCl}_3$  (0,075 mole), conduit avec un rendement de 64 % à un produit de condensation équimoléculaire différent, analogue à celui obtenu dans les mêmes conditions avec la di- et la trichloracroléine <sup>(2)</sup>. Les spectres infrarouges en accord avec la formule d'un dihydro- $\alpha$ -pyranne (absence de bande  $\text{C}=\text{O}$ , bandes fortes  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  à 1103 et 1114  $\text{cm}^{-1}$ ), montrent que la condensation s'accompagne d'une transposition allylique (bande forte  $\text{CCl}_2=\text{CH}$  à 1624  $\text{cm}^{-1}$ , absence de bande  $\text{CH}=\text{CH}$  *trans*).



Ce composé fixe facilement le brome mais le dérivé d'addition obtenu n'est pas distillable sans décomposition.

*Caractéristiques des produits obtenus.* — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

		É (°C/mm Hg).	$n_D$ .	$d_4$ .
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ (a).....	$\text{C}_4\text{H}_5\text{OCl}_3$	48,5-50,5/0,4	1,5187/17,6	1,4461/17,0
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ .....	$\text{C}_4\text{H}_4\text{OCl}_2$	69-70/36	1,4970/18,6	1,3507/18,6
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ .....	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$	104-105/2	F ( $\text{CCl}_4$ ) : 43-45° (déc.)	
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ....	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3$	95-96/0,1	1,5715/20,4	1,3463/20,4
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ .....	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OCl}_3$	88-90/0,4	1,5734/20,6	1,2778/20,6
(trans) (b).....	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OCl}_3$	96,5-97,5/0,5	1,5249/20,3	1,2935/20,3
(trans) (c)....	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$	99,5-100/0,4	F (alcool) 53,5-54°/5	
.....	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OCl}_3$	95/0,36	1,5238/20,3	1,2512/20,3

(a) Phényluréthane F (heptane) : 62-64° (déc.).

(b) Réduit la liqueur de Bénédict et donne une combinaison bisulfite solide. Dinitro-2.4 phénylhydrazone F 178,5-179°/5; oxime F (alcool) : 90-93° (déc.). Le point de fusion de divers dérivés de cet aldéhyde a été indiqué précédemment.

(c) Préparé à partir du fumarate de méthyle avec un rendement de 43 %;  $n_D^{20}$  1,4761 (en surfusion) [litt. (3), F 55°; É 159,5-160°/5 (?)]; diacide par saponification (Rdt 71 %), F 229-231° (déc.) [litt. (3), F 213-215°].

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) A. LE COQ et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4085.

(2) M. LEVAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4088.

(3) A. A. PETROV et N. P. SOPOV, *Sbornik Statei Obschei Khim.*, 2, 1953, p. 853.

(Laboratoire de Chimie organique C,  
Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Fractionnement des asphaltes par chromatographie*. Note (\*) de M. MICHEL BESTOUGEFF, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode chromatographique de fractionnement des asphaltènes (avec silicagel « Davidson 70 ») combinée au traitement avec l'éther sulfurique permet de séparer les constituants de ces mélanges complexes selon la nature de leurs cycles et de concentrer, en particules, les composés oxygénés et azotés.

Les méthodes actuelles de fractionnement des asphaltènes, fondées sur l'action des solvants sélectifs, permettent de séparer assez grossièrement des groupes de constituants, surtout selon leur poids moléculaire.

Les essais de chromatographie des asphaltènes sur colonne, effectués en vue de sélectionner les fractions, en fonction de leur nature, n'avaient pas donné jusqu'à présent des résultats satisfaisants faute d'un adsorbant convenable.

Nous avons pu mettre au point une méthode chromatographique de fractionnement des asphaltènes grâce au silicagel « Davidson 70 ». Ce produit utilisé déjà par Schwartz et Brasseaux pour séparer les hydrocarbures saturés des résidus, se distingue par les dimensions élevées de ses pores qui facilitent l'adsorption et la désorption assez complètes des grosses molécules asphalténiques <sup>(1)</sup>.

En combinant cette méthode chromatographique avec celles des solvants sélectifs, il est possible d'obtenir, à partir d'un précipité asphalténique global, 20 à 30 fractions de nature chimique assez différente et de réaliser ainsi un fractionnement plus poussé qu'avec les solvants sélectifs seuls (voir tableau I).

Une série d'asphaltènes de diverses origines a été étudiée de cette façon dans le cadre de nos recherches générales sur la composition chimique des pétroles.

Le mode opératoire et quelques exemples de résultats sont donnés ci-après :

MODE OPÉRATOIRE (voir schéma). — *a. Préparation des fractions à chromatographier à partir d'un précipité asphalténique global*. — Le précipité asphalténique global d'un pétrole brut ou d'un résidu est obtenu par précipitation avec l'heptane normal suivant une technique déjà décrite <sup>[(2), (3)]</sup>.

Ce précipité, après lavage à l'heptane froid, est traité à l'heptane chaud sur filtre dans un extracteur Kumagawa. On obtient un « extrait » d'asphaltènes et un asphaltène lavé (« purifié ») sur le filtre. Ce dernier est traité par le cyclohexane ou un mélange de benzène et d'heptane en vue de réaliser une première séparation en deux grandes fractions. On prend ensuite l'éther sulfurique comme solvant sélectif <sup>(3)</sup>.



TABLEAU I.

## Exemples de fractionnement par chromatographie.

Fraction n°	Eluant Nature (J).	% en poids.	Poids moléculaire.	Fusion (°C).	Composition élémentaire					
					C/H.	% C.	% H.	% S.	% O.	% N.
Chromatographie N. 320.										
Charge : Fraction d'asphaltènes Libye (2 B); % en poids : 11,7 (°); fusion : > 350°; poids moléculaire : 2 500 (viscos.); aromaticité (fa.) : 0,19 (°).										
1.....	C	12,3	—	> 350	0,87	87,39	8,33	0,26	4,02 (b)	
2.....	B	61,7	2 900	»	0,86	88,38	8,54	0,30	2,78 (b)	
3.....	B	7,6	—	»	0,89	86,65	8,13	0,27	4,45 (b)	
4.....	TR	1,7	—	»	—	—	—	—	—	
5.....	Al (°)	9,2	—	»	0,76	79,65	8,71	0,17	11,33 (b)	
Chromatographie N. 117.										
Charge : Fraction d'asphaltène Hassi Messaoud (3 B); % en poids : 5,9 (°); fusion : 235°; aromaticité (fa.) : 0,32 (°).										
1.....	B	24,3	—	220	1,05	90,64	7,19	0,58	1,48 (b)	0,11
2.....	B	17,8	—	230	1,15	89,67	6,49	0,97	2,74 (b)	0,13
3.....	B + Al	23,8	—	290	1,04	88,10	7,07	1,31	3,27 (b)	0,25
4.....	Al	11,6	—	220	0,95	78,29	6,90	1,29	12,95 (b)	0,57
5.....	TR	22,0	—	240	1,06	84,37	6,62	1,19	7,64 (b)	0,18
Chromatographie N. 045.										
Charge : Fraction n'asphaltène Boscan (4 B); % en poids : 58,2 (°); fusion : 260°; poids moléculaire : 1970 (viscos.); aromaticité (fa.) : 0,24 (°).										
— (d)...	—	40,0	1 060	330	0,87	79,73	7,64	7,02	1,96	0,37
1.....	C	11,9	1 280	330	0,83	80,70	8,10	6,62	4,58 (b)	
2.....	B	31,5	3 040	330	0,85	81,67	8,04	8,27	1,58 (b)	0,33
3.....	Al	5,0	1 500	330	—	—	—	—	—	—
4.....	Al	6,5	1 210	180	0,78	78,56	8,32	6,65	6,47 (b)	
5.....	B + Al (°)	3,1	—	240	—	—	—	—	—	—
Chromatographie N. 105.										
Charge : Fraction d'asphaltènes Laghouat (2 B + 4 B); % en poids : 78,7 (°); fusion : > 350°; poids moléculaire : 1400 (viscos.); aromaticité (fa.) : 0,42 (°).										
1.....	C	77,8	1 230	> 350	0,99	90,30	7,59	0,39	1,70 (b)	0,02
2.....	B	8,8	—	»	0,98	90,39	7,67	0,49	1,42 (b)	0,03
3.....	Al	5,4	—	»	0,98	85,49	7,21	0,50	6,75 (b)	0,05
4.....	TR	7,6	—	»	0,99	87,30	7,38	0,27	4,99 (b)	0,06
Chromatographie N. 116.										
Charge : Fraction d'asphaltènes Hassi Messaoud (4 B); % en poids : 52,8 (°); fusion : > 350°; poids moléculaire : 1350 environ (viscos.); aromaticité (fa.) : 0,65 (°).										
1.....	B	19,3	—	> 350	1,11	89,14	6,70	0,86	3,20 (b)	0,10
2.....	B	28,9	1 500	> 350	1,10	90,03	6,78	1,61	1,26 (b)	0,32
3.....	B	30,0	960	—	1,13	86,99	6,42	1,63	4,86 (b)	0,10
4.....	Al	1,9	—	300	1,04	81,00	6,45	1,78	9,78 (b)	0,99
5.....	TR	7,8	> 2 100	300	1,16	85,14	6,11	1,09	7,57 (b)	0,09
6.....	B — Al (°)	0,7	—	250	—	—	—	—	—	—

(a) Déterminés à l'aide des rayons X.

(b) Par différence.

(c) Récupérés de l'adsorbant par extraction au Soxhlet.

(d) Séparés par cyclohexane avant chromatographie.

(e) % par rapport au produit de départ [asphaltène « purifiés » (1), voir le schéma].

(J) C, cyclohexane; B, benzène; Al, alcool absolu; TR, trichloréthylène.

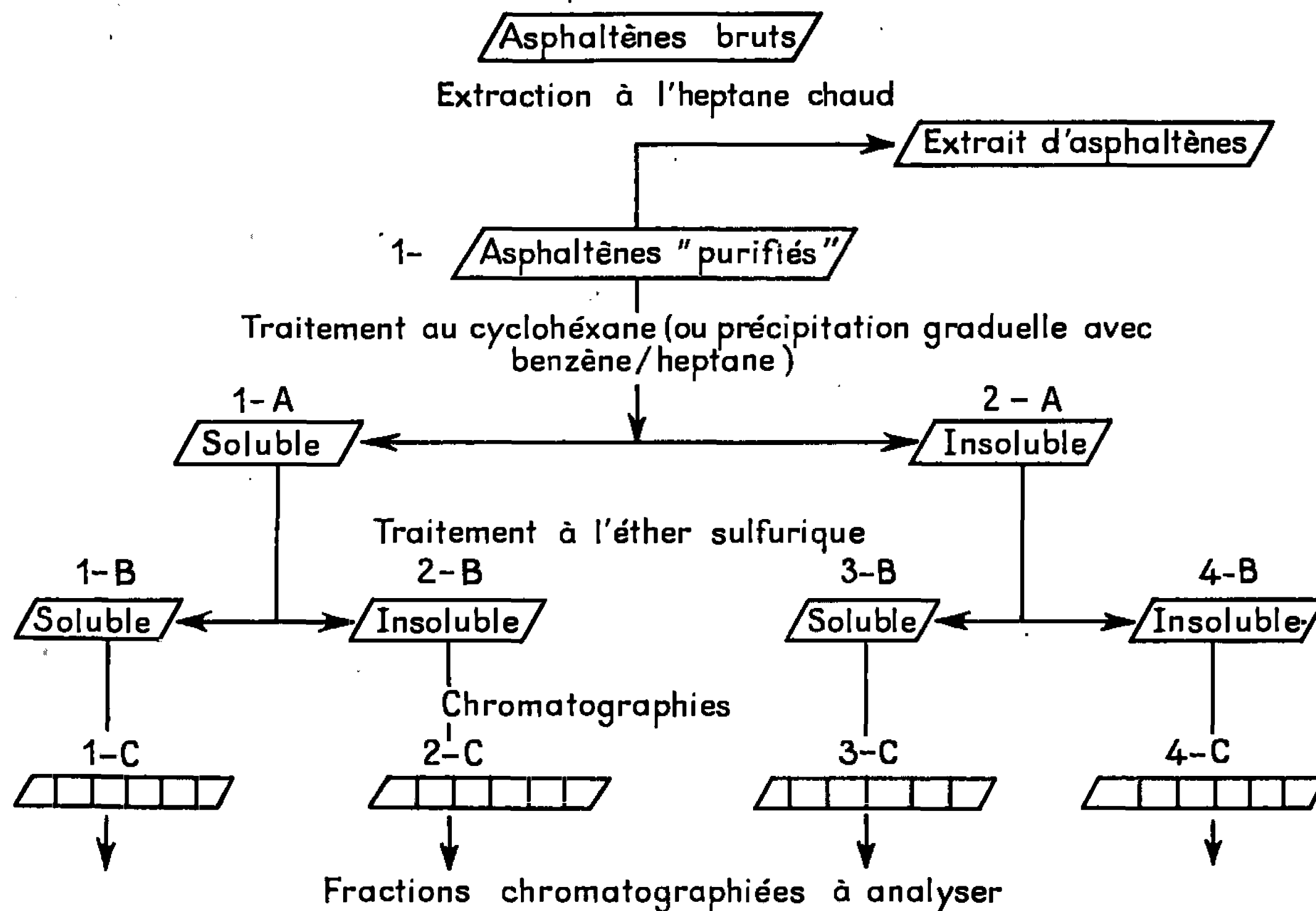


On dissout 10 g de substance dans 75 ml de benzène et on dilue cette solution avec 1000 ml d'éther sulfurique. Après une nuit de repos, les asphaltènes récupérés à partir de la solution et du dépôt formé pendant la nuit sont soumis à la chromatographie.

*b. Chromatographie sur silicagel « Davidson 70 ».*

*Adsorbant* : Silicagel « Davidson 70 » d'un granulométrie de 0,6 à 1 mm, réactivé à 250° sous vide.

Schéma général de fractionnement



*Solvants* : Cyclohexane, benzène ou leur mélange suivant la nature des fractions.

*Éluants* : En millilitres d'éluant par 1 g de charge : cyclohexane (40), benzène (70-100), alcool absolu (60), trichloréthylène (60).

*Appareil* : Colonne en verre : diamètre, 10 ou 15 mm suivant charge.

*Charge* : 2 à 10 g d'asphaltènes. Rapport adsorbant/asphaltènes : 15 à 25 suivant nature des fractions.

Dissoudre la charge dans le solvant; verser la solution sur colonne préalablement mouillée avec le même solvant puis ajouter au fur et à mesure des quantités convenables des différents éluants sans laisser s'assécher le haut de la colonne. Prélever les fractions sortant de la colonne suivant le volume et la nature de l'éluant. On recueille habituellement plusieurs fractions benzène et une fraction pour chacun des autres éluants.



Les résultats ci-avant montrent que la chromatographie sur colonne des asphaltènes réalisée pour la première fois ouvre une voie au fractionnement fonctionnel des produits complexes du pétrole et permet :

1<sup>o</sup> de séparer les constituants selon la nature de leurs cycles ( $\Delta C/H$  atom. = 0,13 maximums, c'est-à-dire la différence du nombre d'atomes hydrogène dans les molécules des fractions voisines séparées peut atteindre 20-30 unités);

2<sup>o</sup> de concentrer dans l'éluant alcoolique les constituants oxygénés et dans certains cas les composés azotés.

L'étude des spectres infrarouges et de diffraction des rayons X (\*) qui a été également effectuée, précise davantage les particularités structurales des fractions obtenues.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) R. D. SCHWARTZ et D. J. BRASSEAU, *Analyt. Chemistry*, 1958, p. 1999-2001.

(2) M. A. BESTOUGEFF, *Contr. Rend. 4<sup>e</sup> Congrès mondial du Pétrole*, Rome, 1955.

(3) M. A. BESTOUGEFF et P. GENDREL, *Symposium on asphalt A. C. S. meet. Petrol. Chemistry*, 5-10 avril, 1964, B-51.

(4) Cette étude, vu son volume, sera publiée ailleurs.

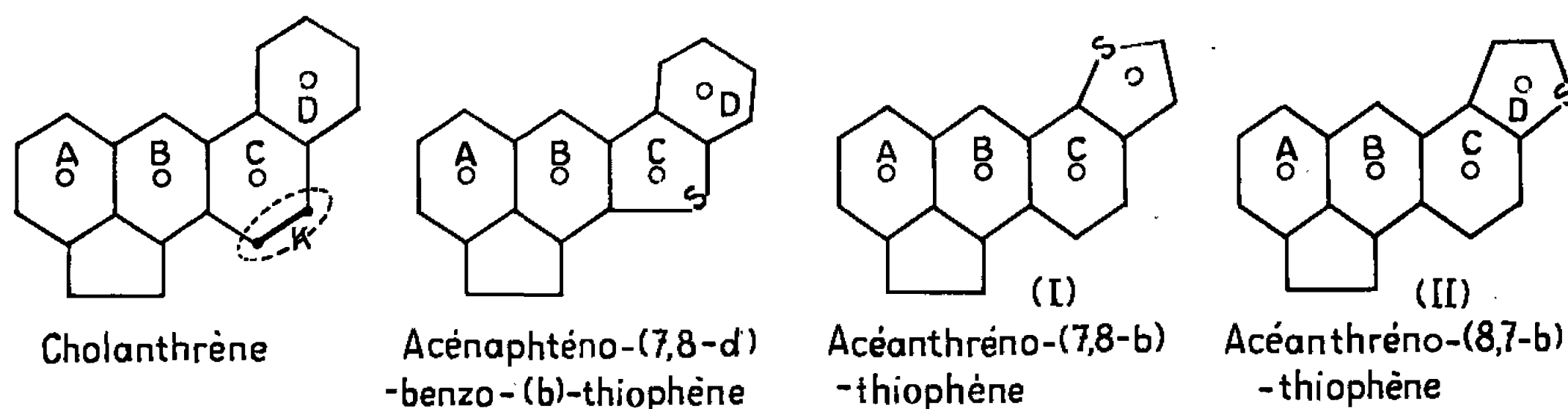
(E. R. S. I., Groupe C. F. R.,  
74, rue Gabriel-Péri, Montrouge, Hauts-de-Seine.)



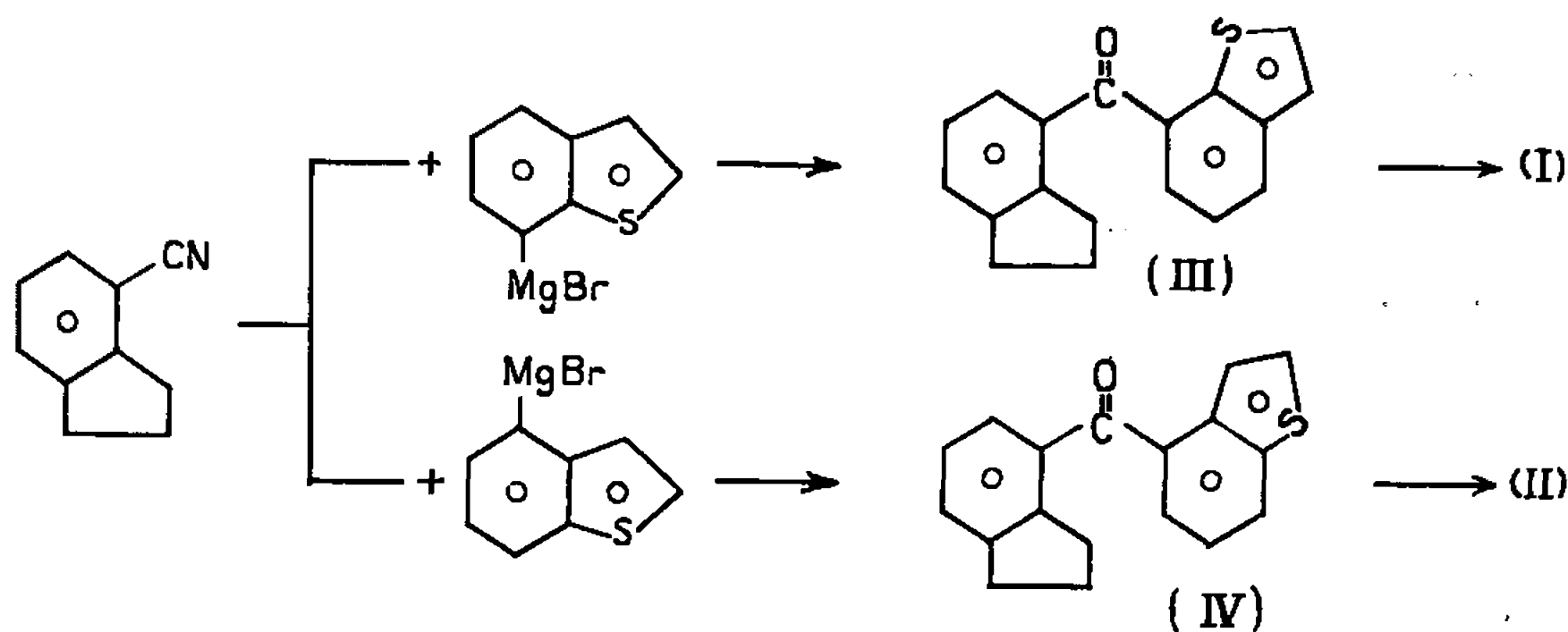
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'isostères sulfurés du cholanthrène*. Note (\*)  
de M. PIERRE FALLER, présentée par M. Georges Champetier.

L'auteur décrit la synthèse de l'acéanthréno-(7.8-*b*)-thiophène ainsi que celle de son isomère l'acéanthréno-(8.7-*b*)-thiophène (').

Dans le cadre de la synthèse d'isostères sulfurés du cholanthrène, représentant typique de la famille des hydrocarbures cancérigènes, nous avons déjà décrit (<sup>2a, b, c</sup>) la synthèse de quelques-uns de ces composés dans lesquels le noyau thiophénique remplace le noyau C du cholanthrène. L'atome de soufre, muni de son doublet électronique engagé dans le système d'électron  $\pi$ , y remplace la région K (<sup>2c</sup>).



Nous abordons ici l'étude des dérivés dans lesquels nous substituons le noyau thiophénique au noyau D du cholanthrène. La région K restant conservée, ces produits laissent prévoir une activité cancérigène (<sup>3</sup>). Cependant le noyau D intervenant, selon certains auteurs ('), dans le métabolisme du cholanthrène, le remplacement de ce noyau par le thiophène pourrait entraîner des variations dans le métabolisme de ces substances et éventuellement les priver d'activité cancérigène en dépit de leur structure favorable. Il serait donc intéressant d'étudier ces corps sous le double aspect de leur métabolisme et de leur activité cancérigène.

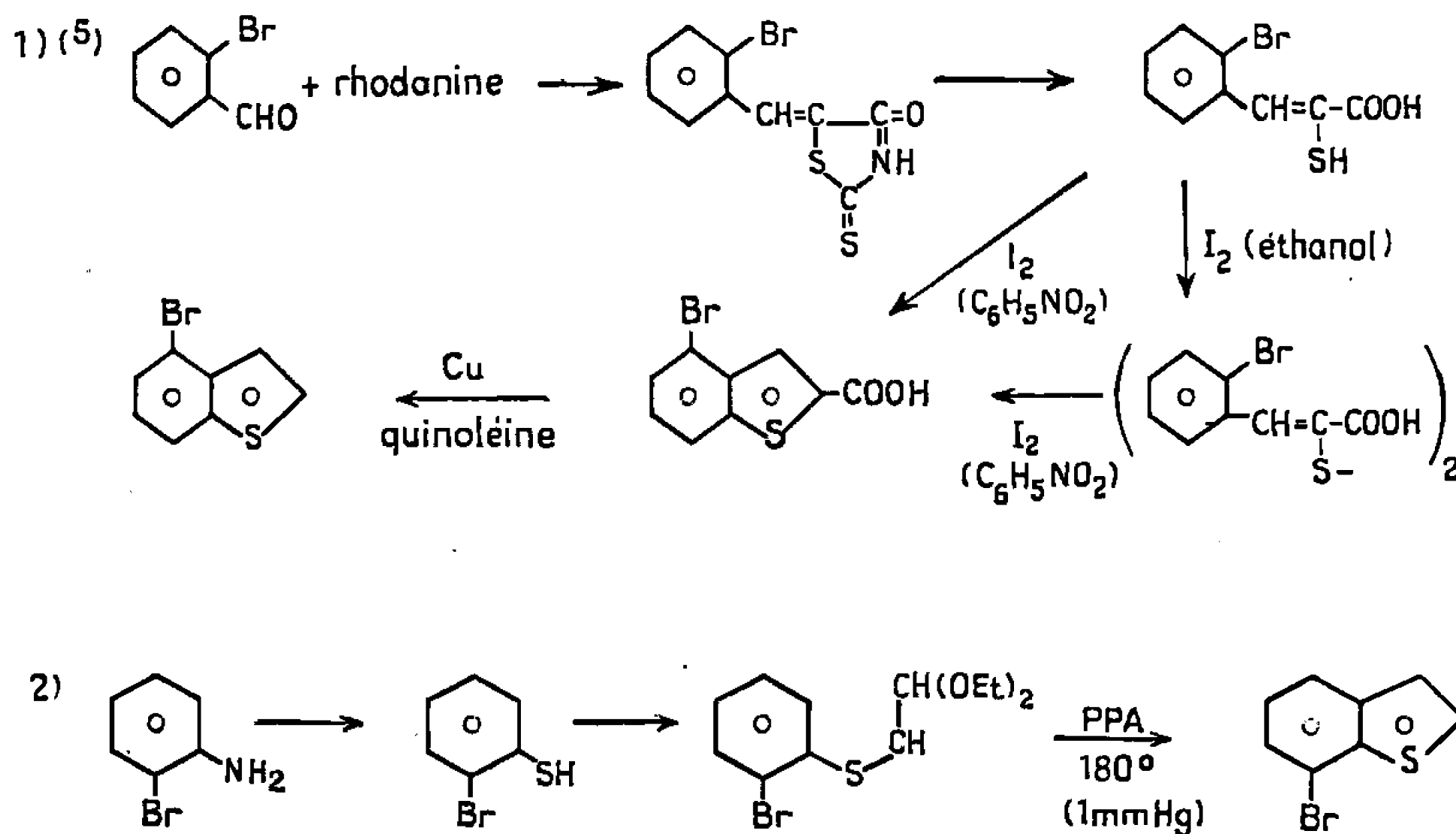


*Méthode générale de synthèse.* — Les bromures de benzo-(*b*)-thiénylmagnésium sont obtenus dans l'éther anhydre par la méthode d'entraîne-



ment à l'iodure de méthyle en quantité stœchiométrique. La condensation avec le cyano-4 indane, suivie d'hydrolyse, fournit les diarylcétones (III) et (IV). Ces cétones sont soumises à une cyclodéshydratation selon Elbs vers 400-420° (5-10 mm) en atmosphère d'azote. Après distillation sous 1 mm, chromatographie sur colonne d'alumine et recristallisation fractionnée, nous obtenons, avec respectivement 40-10 % de rendement, les produits (I) et (II). Leur structure a été déterminée par l'étude de leur spectre d'absorption infrarouge et ultraviolet et par R. M. N. Ces résultats feront l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Les bromo-4 et bromo-7 benzo-(*b*)-thiophène de départ sont préparés comme suit :



Le bromo-7 benzo-(*b*)-thiophène avait déjà été préparé de cette façon par Tilak et coll. (6).

#### Description des corps nouveaux :

— (*o*-bromo benzylidène)-5 rhodanine :  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNOS}_2$ , aiguilles orangées (alcool), F 189°.

— Acide  $\beta$ -(*o*-bromophényl)- $\alpha$ -mercaptoacrylique :  $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2\text{S}$ , poudre cristalline incolore, F 147°.

— Acide dithiobis-2.2' (*o*-bromophényl)-3 acrylique :  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}_2$ , paillettes jaune pâle (alcool), F 207°.

— Acide bromo-4 benzo-(*b*)-thiéoïque-2 :  $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2\text{S}$ , aiguilles incolores (alcool), F 272°.

— Bromo-4 benzo-(*b*)-thiophène :  $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrS}$ , É<sub>20</sub> 144°, liquide jaune pâle. Dioxyde du précédent :  $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrO}_2\text{S}$ , poudre cristalline incolore (alcool), F 147°.



— Benzo-(*b*)-thénoyl-4'.4 indane (IV) :  $C_{18}H_{14}OS$ , aiguilles incolores (éther de pétrole), F 88-89°.

— Dinitro-2.4 phénylhydrazone de (IV) :  $C_{24}H_{18}N_4O_4S$ , poudre cristalline orangée (alcool), F 234-235°.

— Acéanthréno-(8.7-*b*)-thiophène (II) :  $C_{18}H_{12}S$ , paillettes jaune pâle (alcool-benzène), F 187-188°.

— Benzo-(*b*)-thénoyl-7'.4 indane (III) :  $C_{18}H_{14}OS$ , paillettes incolores (éther de pétrole), F 86°.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone de (III) :  $C_{24}H_{18}N_4O_4S$ , poudre cristalline rouge orangé (alcool-benzène), F 257°.

— Acéanthréno-(7.8-*b*)-thiophène (I) :  $C_{18}H_{12}S$ , paillettes jaune pâle (alcool-benzène), F 172-173°.

Complexe avec la trinito-(2.4.7 fluorénone :  $C_{31}H_{17}O_7N_3S$ , poudre cristalline noire (alcool absolu), F 266°.

Complexe avec l'acide picrique :  $C_{24}H_{13}O_7N_3S$ , aiguilles brun foncé (alcool absolu), F 149-150°.

Produit d'addition avec l'anhydride maléique :  $C_{22}H_{14}O_3S$ , poudre cristalline incolore (benzène-éther de pétrole), F 251-252°.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) Nomenclature du *Ring Index*.

(<sup>2</sup>) (") P. FALLER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1034; (<sup>6</sup>) *Ibid.*, 258, 1964, p. 2839; (<sup>7</sup>) *Ibid.*, 260, 1965, p. 3686.

(<sup>3</sup>) A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1965.

(<sup>4</sup>) I. BERENBLUM et R. SCHOENTAL, *Cancer Res.*, 3, 1943, p. 686; E. BOYLAND, *Symp. Biochem. Soc.*, 5, 1950, p. 40.

(<sup>5</sup>) E. CAMPAIGNE et R. E. CLINE, *J. Org. Chem.*, 1956, p. 32.

(<sup>6</sup>) K. RABINDRAN, A. V. SUNRIHANKAR et B. D. TILAK, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 36 A, 1952, p. 405-410.

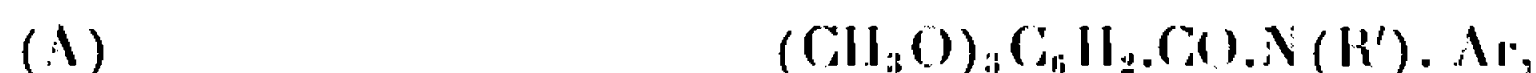
(Laboratoire de Chimie organique,  
C. S. U. de Metz, Ile du Saulcy, Metz, Moselle.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthoxy-3.4.5 benzoylarylamines. Note (\*)* de M. PANOS GRAMMATICAKIS, présentée par M. Georges Champetier.

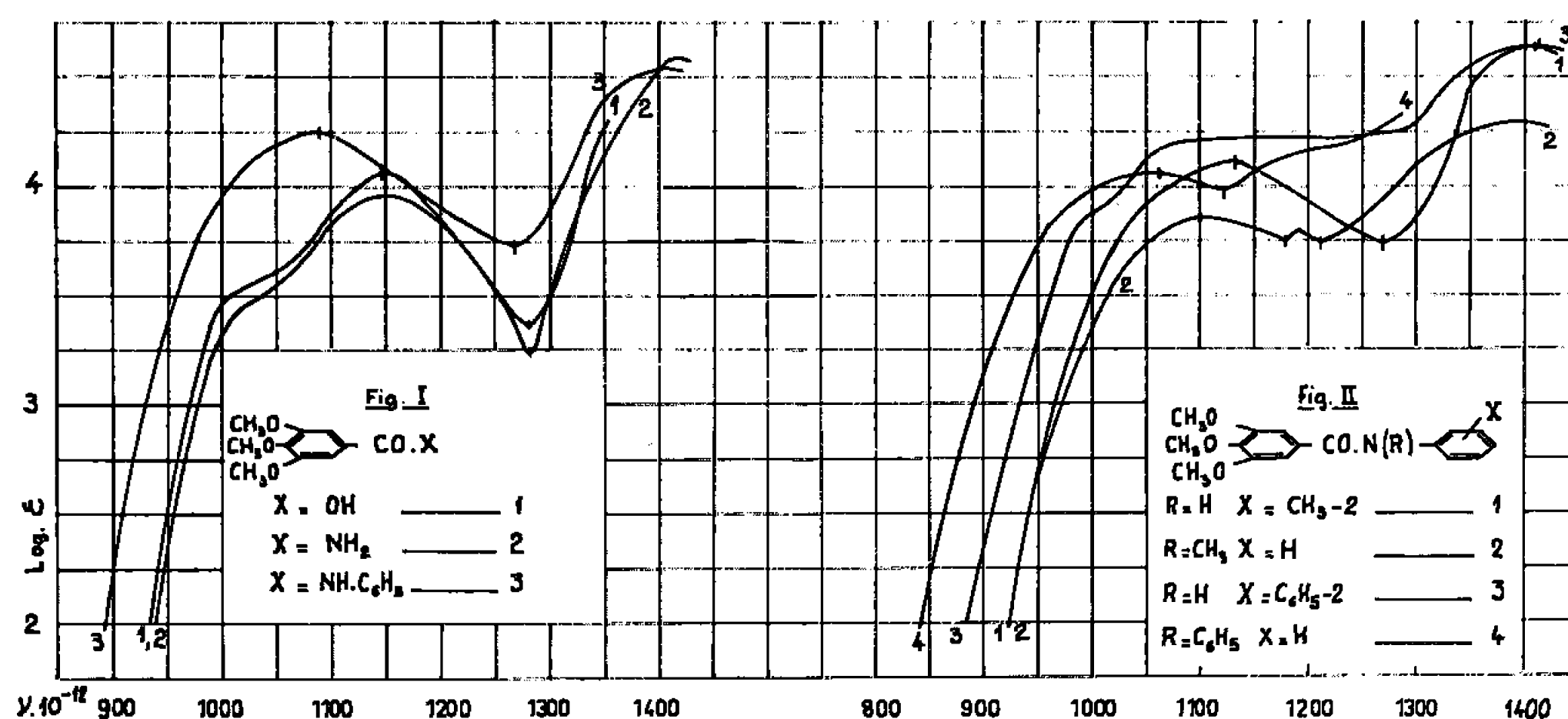
La triméthoxylation-3.4.5 du benzoyle des benzoylarylamines se traduit, en général, par un effet batho- et hyperchrome sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les polyalcoxy-benzoyl-arylamines (<sup>1</sup>) j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des différentes triméthoxy-benzoylarylamines isomères (A)



où  $\text{R}' = \text{H}$ , alkyle, aryle;  $\text{Ar} = \text{aryle}$ .

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption (<sup>2</sup>) de l'acide triméthoxy-3.4.5 benzoïque (171°; aig. dans

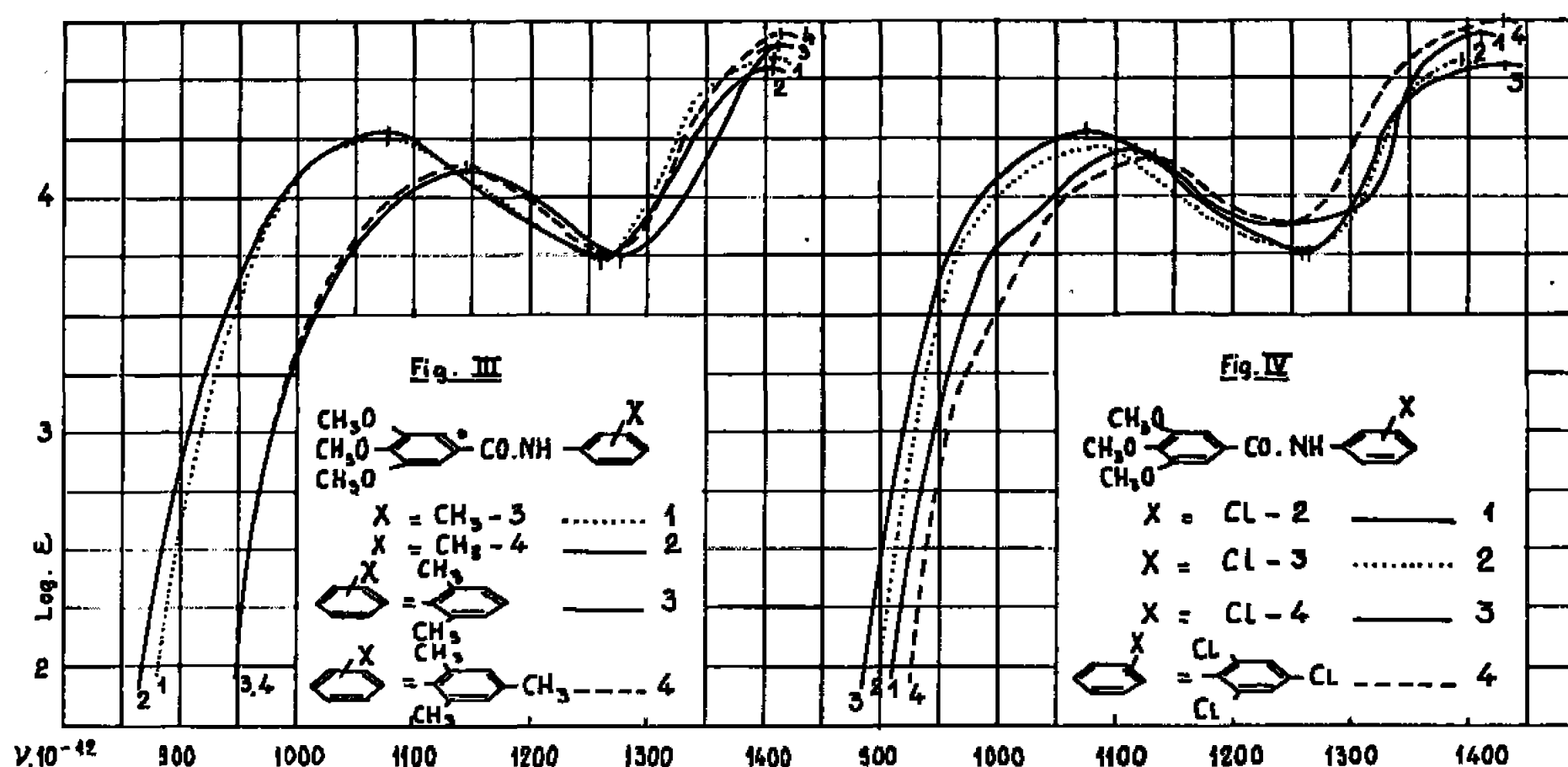


le benzène) [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)], de son amide [182°; aig.] et des dérivés N-triméthoxy-3.4.5 benzoylés des arylamines suivantes : aniline (144°; prismes) et ses dérivés méthyl-2- (142°; petites aig.), méthyl-3- (132°; prismes), méthyl-4- (158°; aig. fines), N-méthyl- (64°; prismes dans l'éther-éther de pétrole), diméthyl-2.6- (201°; aig. fines), triméthyl-2.4.6- (202°, 203°; aig. fines), phényl-2- (123°; prismes), N-phényl- (177°; feuillets brillants), chloro-2- (133°; aig. fines), chloro-3- (107°, 109°; aig. très fines adhérentes), chloro-4- (185°, 187°; feuillets très adhérents), méthoxy-2- (120°; aig.), méthoxy-3- (141°; aig. cotonneuses), méthoxy-4- (162°; feuillets), nitro-2- (149°, 150°; aig. cotonneuses jaunes), nitro-3- (199°; aig. cotonneuses presque incolores) et nitro-4-aniline (195°; petites aig. jaunâtres).



Les triméthoxy-3.4.5 benzoylarylamines précédentes ont été préparées en traitant, suivant les procédés usuels (<sup>1</sup>), les arylamines par le chlorure de l'acide triméthoxy-3.4.5 benzoïque (Rdt quantitatif) obtenu par action du  $\text{Cl}_2\text{SO}$  en grand excès sur l'acide triméthoxy-3.4.5 benzoïque (Rdt quantitatif).

La comparaison des absorptions des diméthoxy-3.4- (<sup>1</sup>) et triméthoxy-3.4.5-benzoylarylamines correspondantes montre que la méthylation-5 des diméthoxy-3.4 benzoylarylamines ne modifie pas sensiblement leurs principales relations spectrales qualitatives et la position du système de bandes  $\Lambda$  ( $900 \leq \nu \cdot 10^{-12} \leq 1250$ ); mais, elle produit dans le cas des



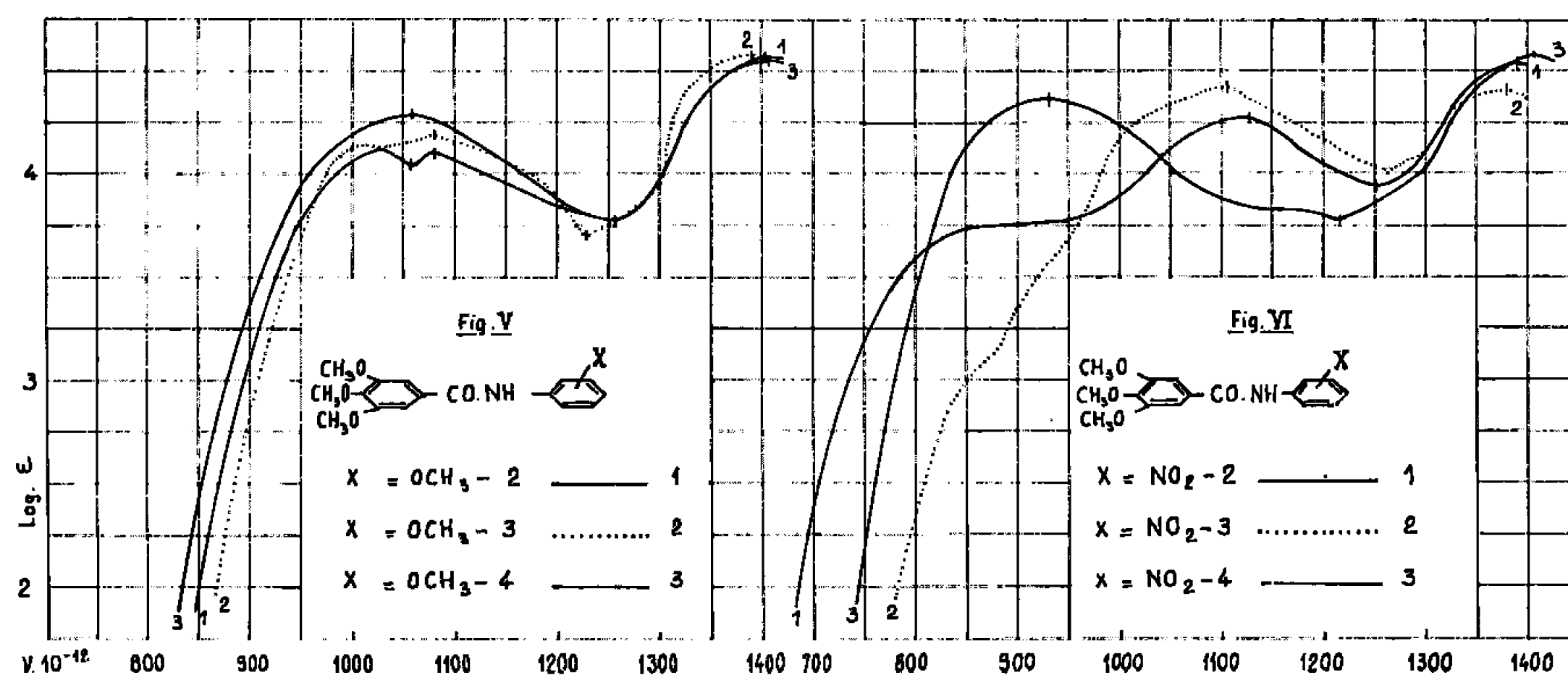
méthyl-3-, méthyl-4-, chloro-3- et chloro-4- aniline la fusion des bandes de ce système avec diminution, souvent, de leur intensité. En particulier, on constate que :

1° La méthylation-5 de l'acide diméthoxy-3.4 benzoïque et de son amide ne produit qu'une diminution de l'intensité de leur bande  $\Lambda$  ( $\nu_{\max} \cdot 10^{-12} \sim 1040$ ) avec remplacement de son maximum par une inflexion. Il est à noter que l'absorption dans le proche ultraviolet de la diméthoxy-3.4 benzamide peut être considérée comme l'enveloppe des absorptions des méthoxy-3- et méthoxy-4-benzamide faiblement modifiées; sa bande  $\Lambda$  la plus proche du visible coïncide à peu près avec la bande correspondante de la méthoxy-3 benzamide et sa bande suivante B avec celle de la méthoxy-4 benzamide (quasi-indépendance des effets spectraux des méthylation-3 et méthylation-4 dans la diméthoxy-3.4 benzamide).

2° La N-phénylation de la triméthoxy-3.4.5 benzamide produit, comme dans le cas de la benzamide, une très importante augmentation d'absorption avec fusion complète de ses deux bandes  $\Lambda$  et B en une seule; la fréquence du maximum de celle-ci est assez voisine de la moyenne des fréquences des maximums A et B de la triméthoxy-3.4.5 benzamide. Le  $(3.4.5-(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO.NH}(\text{C}_6\text{H}_5))$  ainsi que le  $(3.4.5-(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}|\text{NH.C}_6\text{H}_5)$  sont forts (fig. 1).



3° Le remplacement dans la triméthoxy-3.4.5 benzoylaniline de l'aniline par ses différents dérivés C- et N-substitués produit des modifications spectrales analogues, en général, à celles constatées pour toutes les aroylanilines étudiées jusqu'ici. Ainsi, par exemple, le  $(3.4.5-(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CO} | \text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)$  est fortement diminué par la substitution au groupement  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}-$  de ses dérivés ortho- et N-substitués en tenant, évidemment, compte des effets spectraux de « nature » et de « position » des différents substituants (*fig. 2, 3, 4, 5, 6*). Rappelons que, dans le mode de description utilisé des relations spectrochimiques, l'effet de nature est négligeable pour les substituants transparents (alkyle, chlore, brome), mais important pour les substituants auxochromes ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , etc.) et chromophores ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$ , etc.).



Les méthylation-2, -3 et -4 du groupement  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}$  de la triméthoxy-3.4.5 benzoylaniline produisent un effet bathochrome et, en plus, les méthylation-2 et méthylation-3 une faible structuration de la bande A en accord avec ce qu'on constate souvent pour d'autres aroylanilines (*fig. 5*).

La phénylation-2 et la N-phénylation du  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}$  de la triméthoxy-3.4.5 benzoylaniline s'accompagnent des modifications spectrales attribuables à la coexistence des effets de position (ortho et stérique) et de nature du chromophore phényle (*fig. 2*). Il en est de même, dans une certaine mesure, pour l'introduction d'autres chromophores ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ , etc.) dans le groupement  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}$  de la triméthoxy-3.4.5 benzoylaniline (*fig. 6*).

Il est à noter que toutes les aroylations étudiées des nitranilines (*o*, *m*, *p*) ne modifient pas leurs principales relations qualitatives concernant la forme et la position respective de leur bandes « nitriques » et « benzéniques » (<sup>1</sup>).

En comparant les absorptions des triméthoxy-3.4.5 et méthoxy-4 benzoylarylamines (<sup>2</sup>) correspondantes on constate que la diméthoxylation-3.5 des méthoxy-4 benzoylarylamines produit, en général, un



très faible déplacement vers le visible de leur bande « benzénique » la plus intense (dans la région étudiée), sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives; ce déplacement est plus important dans le cas des dérivés méthoxy-4 benzoylés des anilines ortho- et N-alkylées et ortho-chlorées, comme, il était, d'ailleurs, à pressentir d'après les relations spectrales entre l'acide méthoxy-4 benzoïque et l'acide triméthoxy-3.4.5 benzoïque.

Notons que les effets spectraux des différentes substitutions effectuées sur le benzoyle des benzoylarylamines et, surtout, les principales relations qualitatives entre ces effets sont, en général, valables pour tous les composés benzoylés étudiés. Ceci est en accord avec la règle (\*) suivant laquelle les principales relations qualitatives entre les effets spectraux des substitutions effectuées sur le phényle d'un composé  $C_6H_5Y$  sont indépendantes de la nature du Y, excepté, évidemment, les cas de changement de la nature spectrale du noyau benzénique.

*En résumé*, la triméthoxylation-3.4.5 du benzoyle des benzoylarylamines étudiées peut être caractérisée, dans une certaine mesure, par une quasi-indépendance des effets spectraux de ces trois méthoxylations.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 848.

(<sup>2</sup>) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3000, N/30 000, N/1000 et N/10 000.

(<sup>3</sup>) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne.

(<sup>4</sup>) Toutes les substances étudiées, purifiées par cristallisations dans l'alcool à 95 %, sont incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(<sup>5</sup>) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 924.

(<sup>6</sup>) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1049.

(Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Chloration du diphényl-1.1 propyne-2 ol-1 par action du trichlorure de phosphore et du chlorure de thionyle*. Note (\*) de MM. HENRI DOUPEUX et PIERRE MARTINET, présentée par M. Georges Champetier.

Identification des composés obtenus à l'aide des méthodes spectrographiques : infrarouge, ultraviolet et résonance magnétique nucléaire.

L'action du tribromure de phosphore sur le diphényl-1.1 propyne-2 ol-1 (I) nous avait montré qu'en présence de pyridine, la réaction s'orientait essentiellement vers la formation du bromo-3 diphényl-1.1 propadiène-1.2, ou des deux cyclobutanes résultant de sa dimérisation (<sup>1</sup>). Ces résultats correspondaient d'ailleurs avec ceux obtenus par Nagasé (<sup>2</sup>) lors de l'action du chlorure de thionyle sur l'alcool (I). Toutefois Landor et coll. (<sup>3</sup>), étudiant la même réaction que Nagasé, ont isolé un seul dimère cyclobutanique, mais par contre signalent la présence de dérivés de structure indénique mis en évidence après chromatographie sur colonne d'alumine.

Ces dérivés indéniques ne semblaient pas se former lors de l'action du tribromure de phosphore sur (I). Nous avons voulu vérifier, en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur cet alcool, si leur formation était spécifique du réactif utilisé par ces auteurs ( $\text{SOCl}_2$ ) ou de la nature de l'halogène substituant.

Nous avons fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'alcool (I) dans les mêmes conditions que le tribromure de phosphore et dans les mêmes solvants : éther, pyridine. Avec la pyridine la réaction se déroule dans les mêmes conditions, et l'étude spectrale (ultraviolet, infrarouge, R. M. N.) du mélange réactionnel, après reprise par l'eau pour détruire l'excès de réactif, extraction à l'éther et séchage sur sulfate de soude, nous montre l'existence d'un mélange constitué essentiellement de dichloro-3.4 bis-diphénylméthylène-1.2 cyclobutane (II), F 188-189°C, et de chloro-4 chlorométhylène-2 diphénylméthylène-1 diphényl-3 cyclobutane (III), F 122-123°C (\*).

Une faible bande d'absorption à  $1667\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge (vibration  $\text{>C=O}$  d'un aldéhyde  $\alpha\beta$ -éthylénique), nous laisse supposer l'existence de petites quantités de diphényl-3.3 propène-2 al (IV); le spectre réalisé avec un échantillon de cet aldéhyde le confirme. Enfin si les spectres infrarouges sont réalisés assez rapidement après la fin de la réaction, une bande d'absorption à  $1949\text{ cm}^{-1}$  témoigne de la présence



d'un composé allénique qui ne peut être que le chloro-3 diphényl-1.1 propadiène-1.2 (V). Nous n'avons jamais pu isoler ce composé alors que le bromo-allène correspondant l'avait été [(<sup>1</sup>), (<sup>1</sup>)].

L'étude par spectrographie d'absorption ultraviolette des diverses fractions isolées par chromatographie sur alumine neutre, avec élution systématique par des mélanges à concentration variable : éther de pétrole-benzène, benzène-éther, témoigne d'un mélange beaucoup plus complexe que le mélange initial mis en œuvre.

Par cette technique seuls ont pu être isolés à l'état pur trois produits : les deux dimères cyclobutaniques (II) et (III) et un solide chloré blanc (F 179-181°C) non encore identifié, et dont les caractéristiques spectrales sont absentes des spectres ultraviolets et infrarouges réalisés sur le mélange réactionnel brut avant chromatographie. Signalons enfin que nous avons retrouvé dans les spectres infrarouges de diverses fractions la bande à  $1667\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fréquence  $\text{C}=\text{O}$  du diphényl-3.3 propène-2 al. Il apparaît que des réactions secondaires, déjà observées par divers auteurs dans des cas variés, peuvent se produire lors de la chromatographie sur alumine des substances halogénées étudiées. Le remplacement de l'alumine par la silice neutre semble réduire, sans toutefois les éliminer, ces phénomènes de décomposition.

Par analogie avec l'action du tribromure de phosphore, l'éther étant utilisé comme solvant, nous pensions en faisant réagir le trichlorure de phosphore, isoler le dichloro-1.3 diphényl-1.1 propène-2 *trans*, formé par addition secondaire d'acide chlorhydrique sur (V). Les spectres d'absorption ultraviolette nous laissent supposer sa présence (bande d'absorption à  $263\text{ m}\mu$ , bande à  $274\text{ m}\mu$  pour le dérivé bromé correspondant (VII)), à côté des dimères (II) et (III) et des traces d'aldéhyde (IV) qui ont pris naissance simultanément. Nous n'avons pas pu isoler ce composé du mélange réactionnel.

Le fait, avec le tribromure de phosphore, d'obtenir presque exclusivement le composé dibromé, semble montrer que la vitesse de dimérisation du chloro-allène (V) est plus grande que celle du bromo-allène. D'autre part, l'addition d'acide chlorhydrique étant plus lente que celle d'acide bromhydrique, il est normal dans la réaction avec le trichlorure de phosphore, qu'il y ait concurrence entre les réactions d'addition et de dimérisation. En vue de préparer néanmoins ce composé, non cité dans la littérature, nous avons repris la réaction avec le trichlorure de phosphore dans l'éther, en faisant barboter un courant continu d'acide chlorhydrique gazeux sec dans le milieu réactionnel, afin de rendre la réaction d'addition prépondérante. Dans ces conditions, on obtient uniquement, après reprise par l'eau et évaporation du solvant, un solide blanc F 23,5-25°C (VI), qui commence de se décomposer au bout de quelques heures en libérant de



l'acide chlorhydrique. Ses spectres infrarouge, ultraviolet et R. M. N., comparés à ceux du dibromo-1.3 diphényl-1.1 propène-2 *trans* montrent que (VI) est bien le dichloro-1.3 diphényl-1.1 propène-2 *trans*.

La présence d'aldéhyde (IV) au cours de ces réactions, ne paraît pas anormale. Shoppee (<sup>5</sup>) et Hennion (<sup>6</sup>) avaient mis en évidence la formation d'aldéhyde correspondant par aniotropie, en milieu acide d'alcool  $\alpha$ -acétylénique. Bhatia et Landor (<sup>7</sup>) de leur côté ont observé une réaction analogue dans l'action du chlorure de thionyle avec des alcools de même type.

Comme ni Nagasé, ni Landor ne signalaient la présence d'aldéhyde lors de l'action du chlorure de thionyle sur le diphényl-1.1 propyne-2 ol-1, en présence de pyridine, nous avons repris cette réaction et soumis à l'analyse spectrale les produits bruts provenant de l'action du chlorure de thionyle dans l'éther et la pyridine comme solvants.

Dans la pyridine, les résultats obtenus avec le chlorure de thionyle sont très voisins de ceux obtenus avec le trichlorure de phosphore, les quantités d'aldéhyde (IV), relativement faibles, sont du même ordre de grandeur.

La seule différence est la disparition de la bande à  $1949\text{ cm}^{-1}$  en infrarouge qui marque ainsi l'absence du chloro-allène (V), totalement dimérisé.

Lorsqu'on utilise l'éther comme solvant, les spectres d'absorption ultraviolets mettent en évidence la présence de dichloro-1.3 diphényl-1.1 propène-2 (VI), souillé d'une quantité importante d'aldéhyde (IV), de l'ordre de 40 % selon les spectres de R. M. N. Par chromatographie sur colonne de silice neutre, en éluant avec un mélange éther de pétrole-benzène, nous avons constaté la décomposition du composé dichloré (VI), mais nous avons pu isoler l'aldéhyde (IV). Son point de fusion après recristallisation est F  $42-43^{\circ}\text{C}$ , celui de sa semicarbazone F  $214-215^{\circ}\text{C}$  (<sup>8</sup>); les essais de points de fusion de mélange avec des échantillons purs sont concluants (<sup>9</sup>).

De cette étude, il ressort que les trichlorure et tribromure de phosphore et le chlorure de thionyle ont une action comparable sur le diphényl-1.1 propyne-2 ol-1.

La réaction semble évoluer dans trois directions :

— la formation d'halogéno-3 diphényl-1.1 propadiène-1.2, que des phénomènes secondaires (dimérisation, addition) transforment suivant les conditions opératoires en dimères cyclobutaniques (II) et (III), ou en composés dihalogénés (VI);

— la formation probable de très faibles quantités de chloro-1 diphényl-1.1 propyne-2, mises seulement en évidence par la bande à  $3311\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration C—H de  $\text{—C}\equiv\text{C—H}$  qu'on observe dans le spectre infrarouge de certains mélanges réactionnels bruts;



— la formation d'aldéhyde (IV) en quantités variables suivant le réactif ou le solvant utilisés.

Les résultats énumérés ci-dessus sont trop partiels, pour essayer d'en tirer des conclusions sur les mécanismes des diverses réactions compétitives observées lors de l'halogénéation de l'alcool (I). Dans le but d'apporter des données supplémentaires à ce problème, une étude de l'action de divers réactifs d'halogénéation dans des solvants de pouvoir ionisant différent est entreprise.

Les spectres de R. M. N. ont été réalisés en solution dans  $\text{CCl}_4$  avec un appareil « Varian A 60 » à 60 MHz. Les déplacements  $\delta$  sont donnés en parties par million par rapport au tétraméthylsilane (nous n'indiquons pas les signaux des protons aromatiques) :

- (II) : (<sup>1</sup>) 4,98;
- (III) : (<sup>1</sup>) 5,68 et 5,76;
- (IV) : 6,55 et 9,17 (2 H couplés;  $J = 8,4$  Hz);
- (V) : 6,37;
- (VI) : 6,10 et 6,34 (spectre AB) (signaux à 5,99, 6,16, 6,30, 6,47;  $J = 10$  Hz);
- (VII) : (<sup>1</sup>) 6,10 et 6,68 (spectre AB) (signaux à 6, 6,18, 6,61, 6,79;  $J = 10,5$  Hz).

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre « Beckman IR 8 ». Nous ne signalons ici pour chaque produit que les principales bandes caractéristiques de leurs structures (en  $\mu$ ) :

- (II) : 6,35, 8,0, 8,25, 8,45, 9,30, 9,58, 9,75, 10,35, 10,60, 11,70, 11,97;
- (III) : 7,60, 7,75, 8,20, 8,45, 9,30, 10,30, 10,64, 11,67;
- (IV) : 3,52, 5,80, 6,0, 6,37, 7,20, 7,60, 7,85, 8,11, 8,70, 8,90, 9,30, 9,70;
- (V) : 5,13, 7,36, 9,30, 9,87, 11,20, 13,76;
- (VI) : 6,28, 6,35, 7,39, 9,07, 9,27, 10,77, 11,05, 11,3, 14,0;
- (VII) : (<sup>1</sup>).

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) P. MARTINET et H. DOUPEUX, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2498.

(<sup>2</sup>) TSUNEYUKI NAGASÉ, *Sci. Papers I. P. C. R.*, 55, n° 3, 1961, p. 165.

(<sup>3</sup>) P. D. LANDOR et S. R. LANDOR, *J. Chem. Soc.*, 3, 1963, p. 2707.

(<sup>4</sup>) V. I. PANSEVICH-KOLYADA, *Zhur. obshehei Khim.*, 30, 1960, p. 3898.

(<sup>5</sup>) C. W. SHOPPEE, J. CYMERMAN CRAIG et RUTH E. LACK, *J. Chem. Soc.*, 1, 1961, p. 1311.

(<sup>6</sup>) G. F. HENNION et B. R. FLECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3253.

(<sup>7</sup>) BHATIA LANDOR et LANDOR, *J. Chem. Soc.*, 1, 1959, p. 24.

(<sup>8</sup>) Le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme la structure proposée par Nagasé (<sup>2</sup>) pour ce composé, toutefois nous avons toujours observé un point de fusion de 122-123°C alors que cet auteur indique 142-143°C.

(<sup>9</sup>) MM. R. Rambaud et B. Cheminat nous ont donné ces deux échantillons.

(Laboratoire de Chimie organique V, E. N. S. C. C.,  
71, boulevard Côte-Blain, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de bases du type R—NH<sub>2</sub> sur quelques amidoximes.* Note (\*) de M. JOSEPH ARMAND, présentée par M. Georges Champetier.

Par action de l'hydroxylamine, de la semicarbazide ou de la phénylhydrazine sur les amidoximes R'C(NO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub> (R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) on obtient des dérivés substitués R'C(NO<sub>2</sub>)NHR.

Il est connu (1) que la formamidoxime réagit avec des bases RNH<sub>2</sub> :



Nous avons voulu voir si cette réaction était valable pour d'autres amidoximes de façon à accéder éventuellement aux homologues supérieurs des dérivés obtenus avec HC(HON)NH<sub>2</sub>.

PRÉPARATION DES AMIDOXIMES. — HC(NO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub> a été obtenu par la méthode de Nef (2). L'acétamidoxime, la propanamidoxime et la benzamidoxime ont été préparés par action de NH<sub>2</sub>OH sur les nitriles correspondants en milieu méthanolique comme l'a préconisé Barrans (3). Nous avons légèrement modifié les modes opératoires. Pour l'acétamidoxime, après 48 h de repos à 25°, 750 ml de solution 1,5 M en CH<sub>3</sub>CN et en NH<sub>2</sub>OH sont évaporés aux 2/3 : on obtient un précipité blanc de F > 135°; on ajoute 500 ml d'éther, on filtre et on évapore le filtrat. Il reste un solide blanc qu'on lave à l'éther : il s'agit de CH<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub> très pur (25 g). Pour la propanamidoxime on a procédé de la façon suivante : après 48 h de repos à 25°, on évapore la solution méthanolique (350 ml de solution 2 M en NH<sub>2</sub>OH et en C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN au départ); il reste une huile à laquelle on ajoute 1 l d'éther. Après agitation, on soutire la couche étherée qu'on évapore aux 3/4; on y verse 250 ml d'hexane, ce qui provoque l'apparition de deux couches. On enlève la couche supérieure puis on fait barboter de l'azote pour chasser les solvants de l'huile restante. On obtient ainsi 21 g de propanamidoxime de pureté suffisante (> 95 %).

ACTION DES BASES. — 1. *Hydroxylamine.* — Dans le cas de HC(NO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub> Wieland et Hess n'avaient obtenu HC(NO<sub>2</sub>)NHOH qu'en solution. Nous avons pu isoler le chlorhydrate (4), aussi avons-nous repris notre mode opératoire pour essayer de synthétiser les hydroxyamidoximes homologues supérieures.

a. *Acétamidoxime.* — On laisse reposer une nuit à 20°, 50 ml de solution méthanolique 1 M en NH<sub>2</sub>OH, HCl et en CH<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>. On verse la solution (NH<sub>4</sub>Cl a précipité en partie) dans 750 ml d'éther, on laisse reposer 1 h et on filtre. On ajoute au filtrat refroidi vers 0° de l'éther chlorhydrique jusqu'à fin de précipitation. On filtre et on lave à l'éther. On recueille ainsi 5,4 g de CH<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)NHOH, HCl très pur (Rdt 85 %).



Cette préparation est aussi facile à mettre en œuvre que la synthèse à partir de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NO}_2$  <sup>(5)</sup>. Nous avons suivi la réaction par polarographie de l'hydroxyamidoxime formée. La vitesse est plus grande dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  que dans l'eau; pour des solutions 1 M en  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  et en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ , à  $25^\circ$ ,  $t_{1/2}$  est d'environ 25 mn dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  et 110 mn dans l'eau (pH 6). En milieu aqueux, lorsqu'on augmente le pH initial par addition de soude, on constate une baisse du rendement en hydroxyamidoxime : ainsi on obtient environ 90 % à pH 6, 50 % à pH 7,5 et 10 % à pH 8,3 ( $t = 25^\circ$ ; pH final donné). Avec la formamidoxime on a obtenu, en opérant dans les mêmes conditions, des rendements semblables; toutefois la réaction est plus rapide : à pH 5,6,  $t_{1/2}$  est voisin de 20 mn.

Quand on opère en solution aqueuse à  $\text{pH} > 6$ , il y a un dégagement gazeux (azote probablement) d'autant plus abondant que le pH est plus élevé; il semble provenir de deux réactions (à l'étude), l'une entre hydroxylamine et amidoxime et l'autre entre ammoniac et hydroxyamidoxime.

*b. Propanamidoxime.* — Avec le même mode opératoire que précédemment on obtient une huile. On soutire la couche étherée qu'on remplace par 400 ml d'éther. On agite et on enlève la couche étherée. On recommence une fois puis on verse 20 ml de dioxanne, on agite et on ajoute 400 ml d'éther. L'huile devenue de plus en plus visqueuse cristallise en un solide blanc (5,7 g) : il s'agit de chlorhydrate brut (pureté : 85 % environ). Pour obtenir un produit très pur on dissout les 5,7 g dans 30 ml de tampon phosphate saturé, à pH 7, et on extrait avec 5 fois 50 ml d'éther qu'on sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . On y verse ensuite de l'éther chlorhydrique jusqu'à fin de précipitation de l'huile. Pour obtenir un produit cristallisé on opère comme précédemment. On recueille ainsi 2 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NHOH}$ ,  $\text{HCl}$  très pur (Analyses : calculé %, C 25,62; N 19,92; trouvé %, C 25,70; N 19,87). L'action de  $\text{NH}_2\text{OH}$  sur  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$  en milieu aqueux est analogue à celle de  $\text{NH}_2\text{OH}$  sur  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ .

A partir du chlorhydrate brut nous avons préparé  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOK})\text{NO}$  (Analyses : calculé %, C 25,71; N 20,00; trouvé %, C 25,70; N 19,87) selon un mode opératoire semblable à celui de la synthèse de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOK})\text{NO}$  <sup>(2)</sup>.

Le comportement chimique et physicochimique des deux composés ci-dessus est voisin de celui de leur homologue immédiatement inférieur ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) <sup>(3)</sup> et sera décrit ultérieurement ainsi que la préparation de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NHOH}$ ,  $\text{HCl}$  par réduction de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NO}_2$ .

*c. Benzamidoxime.* — Même dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  la réaction est très lente. A partir d'une solution méthanolique 1 M en  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  et en  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$  on n'obtient que 60 % de rendement en hydroxyamidoxime (mesuré par polarographie), à  $25^\circ$ ,  $t_{1/2}$  étant voisin de 36 h. Pour la synthèse de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NHOH}$  il est donc préférable de partir de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{Cl}$  <sup>(4)</sup>.

2. *Semi-carbazide.* — Alors que la réaction se fait à température ordinaire avec  $\text{HC}(\text{NOH})\text{NH}_2$  il faut chauffer pour les amidoximes étudiées.



Pour l'acétamidoxime on chauffe 1 h 30 min à 40°, 15 ml de solution aqueuse 3 M en chlorhydrate de semicarbazide et en acétamidoxime, on refroidit à 0° pour provoquer la précipitation et on laisse reposer une nuit à 20°; on filtre, on lave avec un peu d'eau et on recueille 3,7 g de produit brut (pureté : 90 %). On agite le produit dans 15 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , on filtre, on recommence une fois et on obtient 2,5 g de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHCONH}_2$  (Analyse : calculé %, C 27,27; N 42,42; trouvé %, C 27,29; N 42,58). En opérant de la même façon avec la propanamidoxime on obtient 4,5 g de produit brut (pureté : 90 %) qu'on lave avec 20 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . On le dissout dans le minimum de méthanol chlorhydrique; par addition d'éther on précipite 2 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHCONH}_2 \cdot \text{HCl}$  (Analyses : calculé %, C 26,30; N 30,68; trouvé %, C 26,45; N 30,84). Avec la benzamidoxime il faut opérer à température plus élevée; on chauffe la solution 2 h à 90°, on refroidit à 0° et on laisse reposer une nuit à 20°. On filtre, lave avec un peu d'eau, sèche, et on obtient 2 g de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHCONH}_2$  (Analyses : calculé %, C 49,48; N 28,86; trouvé %, C 49,26; N 28,84).

Les dérivés hydrazoïques obtenus donnent au polarographe une vague anodique de 2 F environ, analogue à celle obtenue avec  $\text{HC}(\text{NOH})\text{NHNHCONH}_2$  (\*). A pH donné (exemple pH 9)  $E_{1/2}$  est voisin pour  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  mais plus négatif pour  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ .

3. *Phénylhydrazine*. — La réaction se fait facilement avec l'acétamidoxime et la propanamidoxime. Après chauffage 1 h à 40°, 20 ml de solution 1 M en chlorhydrate de phénylhydrazine et acétamidoxime sont abandonnés une nuit à 20°. On filtre le solide rouge orange qu'on lave à l'eau, puis à l'hexane jusqu'à décoloration. On recueille 0,7 g de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHC}_6\text{H}_5$  (Analyses : calculé %, C 58,18; N 25,45; trouvé %, C 58,30; N 25,68). De la même manière on obtient avec la propanamidoxime 0,9 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHC}_6\text{H}_5$  (Analyses : calculé %, C 60,33; N 23,46; trouvé %, C 60,56; N 23,52). Avec la benzamidoxime, après chauffage à 90°, on précipite un solide rouge brique. Il ne s'agit pas d'hydrazoïque. Dans des conditions voisines il a été obtenu la phénylformazyle (\*\*).

Les hydrazoïques synthétisés donnent une vague anodique d'environ 2 F, au polarographe, et de  $E_{1/2}$  plus négatif d'environ 0,2 V (pH 9) que ceux des hydrazoïques obtenus avec la semi-carbazide.

REMARQUE. — Les composés de substitution obtenus réagissent eux-mêmes avec des bases de type  $\text{R}-\text{NH}_2$ . Ainsi 10 ml de solution 1 M en chlorhydrate de semicarbazide et en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NHOH}$ , à pH 6, chauffés 2 h à 40°, refroidis à 0° et laissés reposer une nuit à 20°, donnent un précipité qui, après lavage à l'eau et à l'alcool méthylique, laisse 0,5 g de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHCONH}_2$ . De même, après 1 h de chauffage à 40°, refroidissement à 0° et repos une nuit à 20°, 15 ml de solution 0,8 M en chlorhydrate de phénylhydrazine et en  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{NHNHCONH}_2$  donnent



un précipité qui, après lavage à l'eau et à l'hexane laisse 0,5 g de  $\text{CH}_3(\text{NOH})\text{NHNHC}_6\text{H}_5$ .

CONCLUSIONS. — La réaction (I) présentent des généralisations possibles dans trois directions; en effet les amidoximes réagissent avec des bases de type  $\text{R}-\text{NH}_2$  pour donner des dérivés substitués eux-mêmes susceptibles de réagir avec d'autres bases du même type. Nous nous proposons d'utiliser ce type de réaction pour essayer de synthétiser des dérivés difficiles à obtenir par d'autres voies, par exemple des hydroxyamidoximes  $\alpha$ -halogénées ou des dihydroxyamidoximes  $\alpha$ - $\omega$ .

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) WIELAND et HESS, *Ber. Chem. Gesells.*, 42, 1909, p. 4186-4191.

(<sup>2</sup>) NEF, *Liebigs Annalen*, 1894, p. 280 et 320.

(<sup>3</sup>) BARRANS, *Ann. Fac. Sc. Univ. Toulouse*, (Sc. math. — Sc. phys.), 25, 1961, p. 7-96.

(<sup>4</sup>) ARMAND et MINVIELLE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2512.

(<sup>5</sup>) ARMAND, *Thèse*, Paris, 1964; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966 (sous presse).

(<sup>6</sup>) BAMBERGER, *Ber. Chem. Gesells.*, 27, 1894, p. 160.

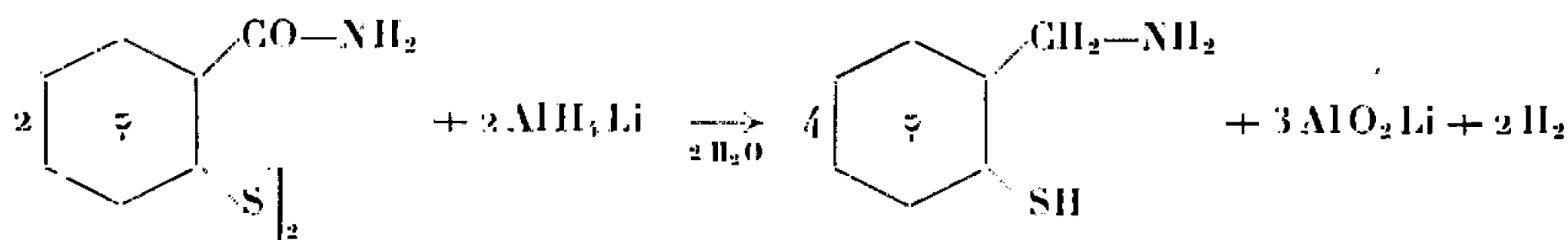
(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CIIIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'un composé nouveau : la mercapto-2 benzylamine par hydrogénation du mercapto-2 benzamide et étude de la substance obtenue.* Note (\*) de M. **ROGER BOUDET** et M<sup>me</sup> **DANIELE BOURGOIN-LEGAY**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action, au sein de l'éther, du tétrahydruroaluminate de lithium (THAL) sur le mercapto-2 benzamide, mène à la formation d'un complexe métallique d'où l'hydrolyse chlorhydrique permet de libérer le produit cherché. Il est présenté quelques aspects de son comportement chimique.

Nous sommes partis, en fait, non du mercaptobenzamide lui-même mais de son disulfure, d'obtention plus aisée. La réduction de la fonction amide s'accompagne alors d'une coupure du pont sulfuré et le bilan global de l'opération s'établit à



L'isolement direct de l'aminothiophénol du milieu aqueux d'hydrolyse s'avérant difficile, nous avons préféré l'en retirer par benzylation préalable des deux fonctions présentes.

La réaction est effectuée dans un ballon Keller à deux tubulures muni d'un agitateur mécanique étanche. L'une des tubulures est munie d'un réfrigérant puissant, l'autre servant à l'introduction du réactif hydrogénant.

10 g d'*o, o'*-dithio-bis-(benzamide) sont mis en suspension dans 150 ml d'éther parfaitement anhydre. Le contenu du ballon est agité mécaniquement puis additionné de 4 g environ de THAL ajouté par petites portions en 3 h environ. La réaction est achevée par chauffage à ébullition douce durant 5 h. On refroidit le contenu du ballon puis l'additionne, avec précaution, d'acétate d'éthyle (30 ml) puis de ClH 2/1 (105 ml). La phase aqueuse est alcalinisée puis additionnée de chlorure de benzoyle en excès (20 ml). On obtient ainsi, avec un rendement de 70 % un produit cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanches, feutrées. F 141-141<sup>o</sup>,5.

Le *spectre infrarouge* du dérivé dibenzoylé à l'azote et au soufre, montre les bandes suivantes :

a. 3 413 cm<sup>-1</sup> : groupement N—H des amides N-monosubstitués (vibration de liaison);

b. 1626 et 1667 cm<sup>-1</sup> : raie C=O (I) des amides ou groupement carbonyle d'un ester thiolique;



c.  $1538\text{ cm}^{-1}$  : raie C=O (II) des amides N-monosubstitués;

d. 14,65 et 15,62 : liaison C—S.

Le spectre de R. M. N. manifeste, de son côté :

a. vers  $7 \cdot 10^{-6}$  la présence d'un proton unique : raie très floue du type N—H;

b. par deux singulets à 4,75 et  $4,83 \cdot 10^{-6}$ , la présence d'un radical méthylénique directement lié au groupe —NH— précédent.

Le passage du dérivé dibenzoylé précédent à la mercapto-2 benzylamine s'effectue ainsi :

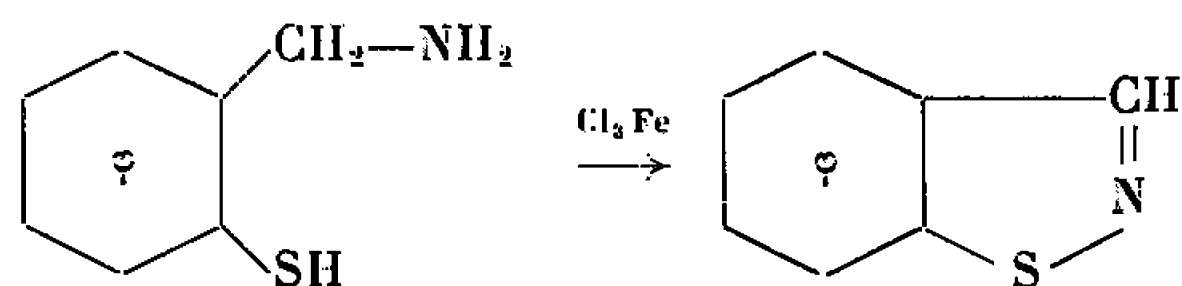
On met en suspension 10 g de dérivé dibenzoylé dans 200 ml de soude. L'ensemble, énergiquement agité, est porté à l'ébullition à reflux durant 7 h. On acidifie par 50 ml de ClH concentré, filtre l'acide benzoïque puis évapore le filtrat sous vide. Le traitement du résidu salin par l'alcool absolu bouillant permet d'en extraire, avec un rendement de 94 % le *chlorhydrate* de la base cherchée, seule forme relativement stable de celle-ci. Paillettes blanches. F  $183-184^{\circ}$ .

Le chlorure de mercapto-2 benzylammonium ainsi obtenu manifeste les propriétés classiques des groupements présents :

*Dérivés métalliques.* — Les sels minéraux tels que le chlorure mercurique l'acétate de plomb, le nitrate d'argent, fournissent avec la fonction thiol des précipités insolubles et, le plus souvent, sans point de fusion défini.

*Action des oxydants.* — Par séjour à l'air, le chlorhydrate de la mercapto-2 benzylamine se transforme, par oxydation de son groupe sulfhydrylé, en chlorhydrate du disulfure correspondant. Celui-ci cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches. F  $217-218^{\circ}$ . La base correspondante fournit avec facilité un dérivé N-benzoylé : (*o, o'*-dithio-bis [N-benzoyl-benzamide]) sous forme de cristaux blancs, insolubles dans l'alcool. F  $219-220^{\circ}$ .

Exposée à l'action oxydante du *chlorure ferrique*, la mercapto-2 benzylamine se transforme pour un tiers environ en disulfure, les deux tiers restants fournissant du benzisothiazole, suivant la déshydrogénation cyclisante :



Les solutions de *ferricyanures alcalins*, pour leur part, transforment instantanément et en totalité la mercapto-2 benzylamine en benzisothiazole, suivant une réaction similaire de la précédente.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(Laboratoire de Chimie organique,  
Faculté des Sciences de Dakar, Sénégal.)

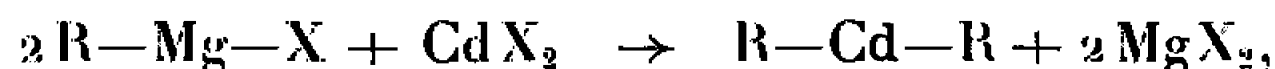


CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée des organocadmiens R-Cd-R exempts d'halogénures, et des organocadmiens usuels*. Note (\*) de M<sup>me</sup> ERICA HENRY-BASCH et MM. JEAN DENIAU, GÉRARD EMPTOZ, FRANÇOIS HUET, BERNARD MARX et JACQUES MICHEL, présentée par M. Georges Champetier.

En milieu étheré, la réactivité classique des organocadmiens usuels est le plus souvent absente chez les cadmiens R-Cd-R purs, exempts d'halogénures. Seuls font pratiquement exception jusqu'ici les composés à « hydrogène mobile » et les chlorures d'acides, pour lesquels la réactivité est cependant encore nettement atténuée.

Depuis que Kollonitsch a mis en évidence la différence de réactivité entre les cadmiens usuels et les cadmiens symétriques purs R-Cd-R (<sup>1</sup>), auxquels on assimilait jusque-là ces composés, il nous a paru nécessaire d'établir un bilan des différentes possibilités réactionnelles de ces deux types de composés.

Rappelons que les cadmiens usuels sont le produit brut de l'action d'un halogénure de cadmium sur le magnésien de Grignard correspondant, selon



considéré comme un simple bilan réactionnel, sans préjuger de la valeur représentative des diverses formules, figurant les composés en présence, ni du rôle du solvant.

Chacune des réactions étudiées, ci-dessous, a été réalisée dans des conditions identiques pour les deux types de cadmien. D'autre part, et pour que, dans l'ensemble, les résultats puissent être comparables, on s'est efforcé de rendre les conditions opératoires aussi voisines que possible, pour les diverses réactions étudiées.

C'est donc sous réserve des conditions opératoires suivantes que les comparaisons signalées sont valables :

*Solvant* : Toutes les réactions ont été effectuées dans l'éther, avec parfois un peu d'un autre solvant présent, mais dans des conditions ne paraissant alors pas influencer le résultat.

*Température* : Les réactions ont été réalisées au reflux du solvant, le contact étant maintenu environ 1 h 30 mn à 2 h à cette température.

*Concentration* : Les réactifs et les cadmiens ont été utilisés en concentrations de l'ordre de 0,5 à 1 mole/l (exceptionnellement 0,3). L'ordre d'introduction étant l'addition du réactif dans le cadmien.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :



Réactif.	Cadmien.		Produits obtenus.	Rdt (*) (%) selon le type de cadmien.	
	R—	Proportion (en équiv.).		Cadmien usuel : R—Cd—R + 2 MgX <sub>2</sub> .	Cadmien symétrique R—Cd—R.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHO . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1, 1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	Traces
CH <sub>3</sub> —CO—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3, 0	CH <sub>3</sub> —C (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	45	»
			OH		
CH <sub>3</sub> CO—CO—CH <sub>3</sub> . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1, 1	CH <sub>3</sub> —C (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—CO—CH <sub>3</sub>	70	»
			OH		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH—CH <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1, 1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —CHOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	»
			O		
H—CO—O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3, 0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHOH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45	»
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—CO—CO—O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2, 2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —C (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—CO—O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	»
			OH		
CH <sub>3</sub> CO—O—CO—CH <sub>3</sub> . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1, 1	CH <sub>3</sub> —C—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55	»
			O		
H—CO—N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3, 0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHO	40	»
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—NO <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1, 1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—CH <sub>2</sub> —NO <sub>2</sub>	70	»
(i) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —CO—CH <sub>2</sub> —NO <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2, 0	(i) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —C (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )—CH <sub>2</sub> —NO <sub>2</sub>	40	»
			OH		
(i) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OH . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1, 1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100	50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CO—Cl . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1, 1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CO—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40-50	Traces
CH <sub>3</sub> —CO—Cl . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1, 1	CH <sub>3</sub> —CO—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	60

(\*) Rendement par rapport au réactif.

Ces résultats mettent en évidence la réactivité extrêmement faible des cadmiens symétriques exempts d'halogénures. Celle-ci est pratiquement nulle dans la plupart des réactions d'addition déjà décrites des organo-cadmiens usuels, ainsi que dans plusieurs réactions nouvelles : action sur les éthyléniques nitrés, les esters et amides formiques, ainsi que sur l'oxyde de styrène, qui feront l'objet de publications séparées.

Seules les réactions sur les composés à « hydrogène mobile » et sur les chlorures d'acides font exception. Les cadmiens symétriques purs s'y montrent cependant encore beaucoup moins réactifs que les cadmiens usuels.

Ces dernières possibilités réactionnelles ont été mises à profit pour des études plus détaillées, mettant notamment en œuvre des déterminations cinétiques, permettant de préciser le rôle des halogénures métalliques. Ces résultats, qui ont fait l'objet de communications à la Société Chimique de France <sup>(2)</sup>, seront publiés très prochainement.

Il faut remarquer que la très faible réactivité des cadmiens purs, exempts d'halogénure, comparativement à celle des cadmiens usuels, distingue très nettement ces composés organométalliques des magnésiens.



En effet, la différence de réactivité entre magnésiens symétriques purs et réactifs de Grignard est généralement très faible, et ce sont les composés exempts d'halogénure qui sont souvent les plus réactifs.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) J. KOLLONITSCH, *Nature*, 188, 1960, p. 140.

(<sup>2</sup>) Société chimique de France, séance du 25 septembre 1965 (Orsay).

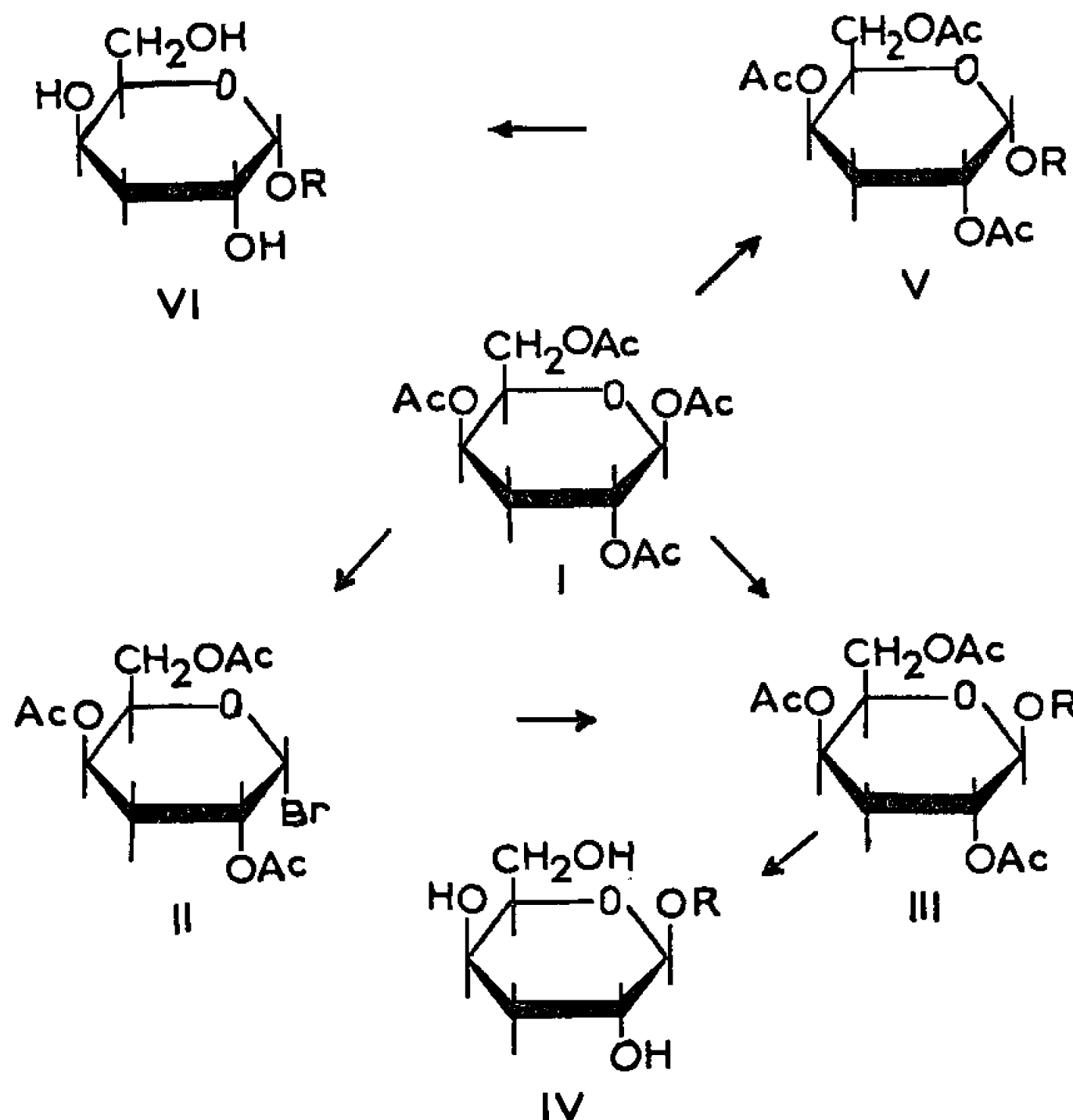
*(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)*



CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du phényl-désoxy-3- $\alpha$ -D-galactopyranoside et des o, p, m-crésyl-désoxy-3- $\beta$ -D-galactopyranosides*. Note (\*) de M. KOSTAS ANTONAKIS, présentée par M. Maurice Fontaine.

La synthèse des o, p, m-crésyl-désoxy-3- $\beta$ -D-galactosides ainsi que de leurs dérivés acétylés a été réalisée à partir du tétracétyl-1.2.4.6 désoxy-3- $\beta$ -D-galactose. Dans le cas du phényl-désoxy-3-D-galactopyranoside, il a été constaté que la forme anomérique  $\alpha$  est obtenue par la réaction de Helferich qui normalement devait conduire à l'isomère  $\beta$ . Les propriétés de ces composés sont décrites et l'intérêt qu'ils présentent est indiqué.

Un grand nombre de synthèses conduisant aux désoxyhexoses et bis-désoxyhexoses d'intérêt biologique [abéquose (bis-désoxy-3.6 D-galactose), tyvelose (bis-désoxy-3.6 D-glucose), colitose (bis-désoxy-3.6 L-galactose) etc.] nécessitent la préparation d'alkyl ou aryl-désoxy-3- $\beta$ -D-glycopyranosides.



Le méthyl-désoxy-3- $\beta$ -D-galactopyranoside (IV, R = CH<sub>3</sub>) ainsi que son dérivé triacétylé, ont été obtenus au terme d'une synthèse nécessitant une étape supplémentaire par rapport à celle conduisant aux  $\alpha$ -D-galactopyranosides correspondants <sup>(1)</sup>.

Pour la synthèse de ce méthyl- $\beta$ -D-galactopyranoside (IV, R = CH<sub>3</sub>) nous avons appliqué la méthode de Koenigs-Knorr qui consiste à traiter un  $\alpha$ -acétobromosucrose avec du méthanol en présence de carbonate d'argent. Cette réaction de substitution a une cinétique de premier ordre et s'effectue



avec inversion de configuration sur le C<sub>1</sub> anomérique (<sup>2</sup>); dans le cas du désoxy-hexose cité elle conduit à la forme  $\beta$  du méthyl-désoxy-3-D-galactopyranoside. Mais les dérivés de la série  $\beta$  de ce méthyl-désoxygalactoside sont obtenus dans des conditions peu favorables et de plus le désoxy-3 triacétyl-2.4.6 bromo-1- $\alpha$ -D-galactopyranose (II) est un composé instable.

La synthèse des aryl-désoxy-3- $\beta$ -D-galactosides (IV) R = aryle) et de leurs dérivés acétylés (III), que nous exposons, permet d'arriver à des composés bien définis avec, pour certains d'entre eux, des rendements supérieurs à ceux des alkyl-galactosides correspondants et ceci sans passer par l'étape de l'acétobromodésoxy-3 galactose (II). En outre l'élimination ultérieure du groupe phényle par hydrogénolyse catalytique (<sup>3</sup>) permet d'éviter les inconvénients que l'hydrolyse acide du groupe méthyle présente pour certains désoxyhexoses.

TABLEAU I.

A. — *Phényl-triacétyl-2.4.6 désoxy-3- $\alpha$ -D-galactopyranoside.*

	Analyse.	
	C.	H.
F 98° (Et OH); ( $\alpha$ ) <sub>D</sub> <sup>20</sup> + 146; Rdt 75 %	Cal. .... 59,0	6,04
(C = 0,3, Me OH)	Tr. .... 59,23	5,84

B. — *Dérivés acétylés du désoxy-3- $\beta$ -D-galactopyranoside (II).*

R.	F ou É (solv. cristall.) (°C).	( $\alpha$ ) <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Me OH).	Rdt %.		Analyse.	
					C.	H.
Phényl, C <sub>18</sub> O <sub>8</sub> H <sub>22</sub> ....	75-76	—63,0	15	{ Calc.	59,0	6,04
	(Et OH)	(C = 0,1)		{ Tr.	59,13	6,22
<i>p</i> -crésyl, C <sub>19</sub> O <sub>8</sub> H <sub>24</sub> ...	105,5	—62,0	65	{ Calc.	60,10	6,33
	(Me OH)	(C = 0,3)		{ Tr.	60,60	6,58
<i>m</i> -crésyl.....	É <sub>0,035</sub> 85	—36	60	Tr.	59,65	6,68
		(C = 0,15)				
<i>o</i> -crésyl.....	106-108	—67,0	75	Tr.	59,82	6,36
	(Me OH)	(C = 0,28)				

Nous avons appliqué la réaction de Helferich (<sup>4</sup>) qui conduit aux glycosides ayant la configuration anomérique  $\beta$  (III); on fait agir à chaud le phénol sur le sucre acétylé en présence d'acide *p*-toluène sulfonique comme catalyseur. Ainsi 1 mmole de tétra-O-acétyl-1.2.4.6 désoxy-3- $\beta$ -D-galactopyranose (I) (<sup>1</sup>) est fondue avec 3 mmoles de phénol en présence de quelques cristaux d'acide *p*-toluène sulfonique; le mélange est chauffé à 110° sous vide pendant 2 h et le galactoside est extrait à l'aide de chloroforme.

Cependant, nous avons constaté que dans le cas du phényl-désoxy-3 triacétyl-galactoside, l'isomère obtenu était le  $\alpha$  (V) au lieu du  $\beta$  attendu (III) qui a pu néanmoins être isolé des eaux mères en faible proportion (15 %). Les constantes de ces deux isomères sont reportées dans le tableau I.



*Désacétylation par l'ammoniac.* — Une solution méthanolique de phényl-triacétyl désoxy-3-( $\alpha$  ou  $\beta$ )-galactoside est saturée d'ammoniac. Après 24 h à l'abri de l'humidité on chasse le méthanol et cristallise dans un solvant approprié. Le tableau II donne les constantes physiques et les rendements de tous les phényl et crésyl-désoxy-3- $\beta$ -D-galactosides (IV) ainsi obtenus.

TABLEAU II.

A. — Phényl-désoxy-3- $\alpha$ -D-galactopyranoside.					
				Analyse.	
				C.	H.
F 74-75° (eau); ( $\alpha$ ) <sub>D</sub> <sup>20</sup> + 126; Rdt 88 %				Calc. ....	60,0      6,67
(C = 0,3, Me OH)				Tr. ....	59,65      6,33
B. — Désoxy-3- $\beta$ -D-galactopyranosides (IV).					
F ou E (solv. cristall.)				Analyse.	
R.	(°C).	( $\alpha$ ) <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Me OH).	Rdt %.	C.	H.
<i>p</i> -crésyl, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> ....	85-90	—10,5	78	Calc.	61,40      7,10
	(Éther)	(C = 0,2)		Tr.	62,02      7,03
<i>m</i> -crésyl. ....	99-102	—13	84	Tr.	61,79      6,85
	(Acét. d'éthyle/Éther)	(C = 0,3)			
<i>o</i> -crésyl. ....	É <sub>0,03</sub> 90	—19,5	85	Tr.	61,30      7,35
		(C = 0,3)			

Tous ces composés désacétylés ne donnent pas les réactions des sucres réducteurs et ils ne réagissent pas non plus avec le periodate/benzidine, aucun groupe diol n'existant dans la molécule; ainsi la forme pyranoïde de ces galactosides est confirmée (IV et VI).

Ces désoxy-galactosides permettront la réalisation des synthèses de désoxyhexoses, connus en tant qu'inhibiteurs de la glycolyse de certaines cellules tumorales.

Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Marie-Jo Arvor.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) K. ANTONAKIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2112.

(<sup>2</sup>) E. P. PAINTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1137.

(<sup>3</sup>) T. KARIYONE et K. KONDO, *J. Pharm. Soc. Japan*, 48, 1928, p. 679; M. BERGMANN et W. FREUDENBERG, *Ber.*, 62, 1929, p. 2785; N. K. RICHTMYER et R. M. HANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 227.

(<sup>4</sup>) B. HELFERICH, *Ber.*, 77, 1944, p. 194.

(Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S.,  
B. P. n° 8, Villejuif, Val-de-Marne.)



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de l'ion complexe  $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$  à partir de mélanges de solutions de Cr (VI) et d'acide éthylène-dinitrilotétracétique en milieu acide.* Note (\*) de MM. **PIERRE FOUCHECOURT** et **PIERRE BELIN**, présentée par M. Georges Champetier.

Selon les proportions de Cr (VI) et d'acide éthylène-dinitrilotétracétique et le pH du milieu réactionnel, on observe soit la formation de l'ion complexe  $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$ , soit la réduction des ions du Cr (VI) à l'état de  $\text{Cr}^{3+}$  ou bien l'on obtient un mélange de ces deux ions.

Nos précédentes recherches sur les possibilités d'effectuer les dosages complexométriques en milieu oxydant <sup>(1)</sup> nous ont amenés à étudier les réactions qui s'établissent en milieu acide entre le dichromate de potassium

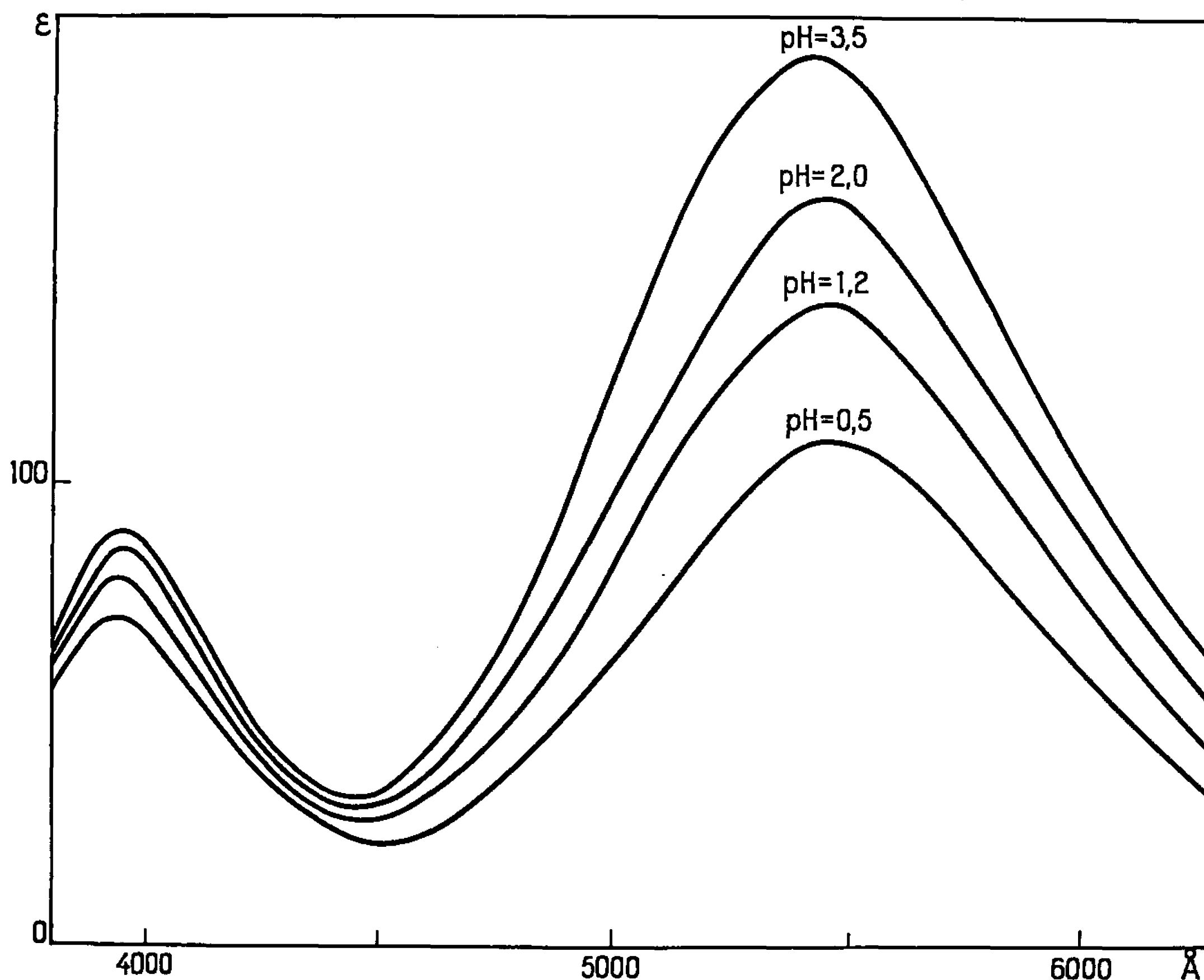


Fig. 1.

et l'acide éthylène-dinitrilotétracétique (E. D. T. A.). Pribil et coll. <sup>(2)</sup>, les premiers, constatèrent dans ces conditions la formation de l'ion complexe  $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$ , — Y désignant le squelette non ionisable de l'E. D. T. A. — coloré en violet, déjà observé antérieurement lorsque la



solution d'un sel de Cr (III) se trouve en présence d'un excès d'E. D. T. A. Récemment, Beck et Bardi <sup>(3)</sup> ont étudié par spectrophotométrie des mélanges de solution de dichromate de potassium et d'E. D. T. A. en milieu perchlorique et ils concluent que selon les proportions des deux réactifs, on obtient finalement soit exclusivement l'ion complexe  $[\text{CrYH}_2\text{O}]^-$ , soit un mélange de  $[\text{CrYH}_2\text{O}]^-$  et d'ions chromiques, que nous désignerons par  $\text{Cr}^{3+}$ . Cependant ces résultats ne concernent qu'un champ d'investigation assez restreint; dans le présent travail, nous avons effectué les expériences à divers pH compris entre 0,5 et 3,5 et en élargissant l'intervalle de variation des proportions de Cr (VI) et d'E. D. T. A.

Dans une première série d'essais, nous avons fixé la concentration en Cr (VI) à  $10^{-3}$  M en mettant en présence les quantités d'E. D. T. A.

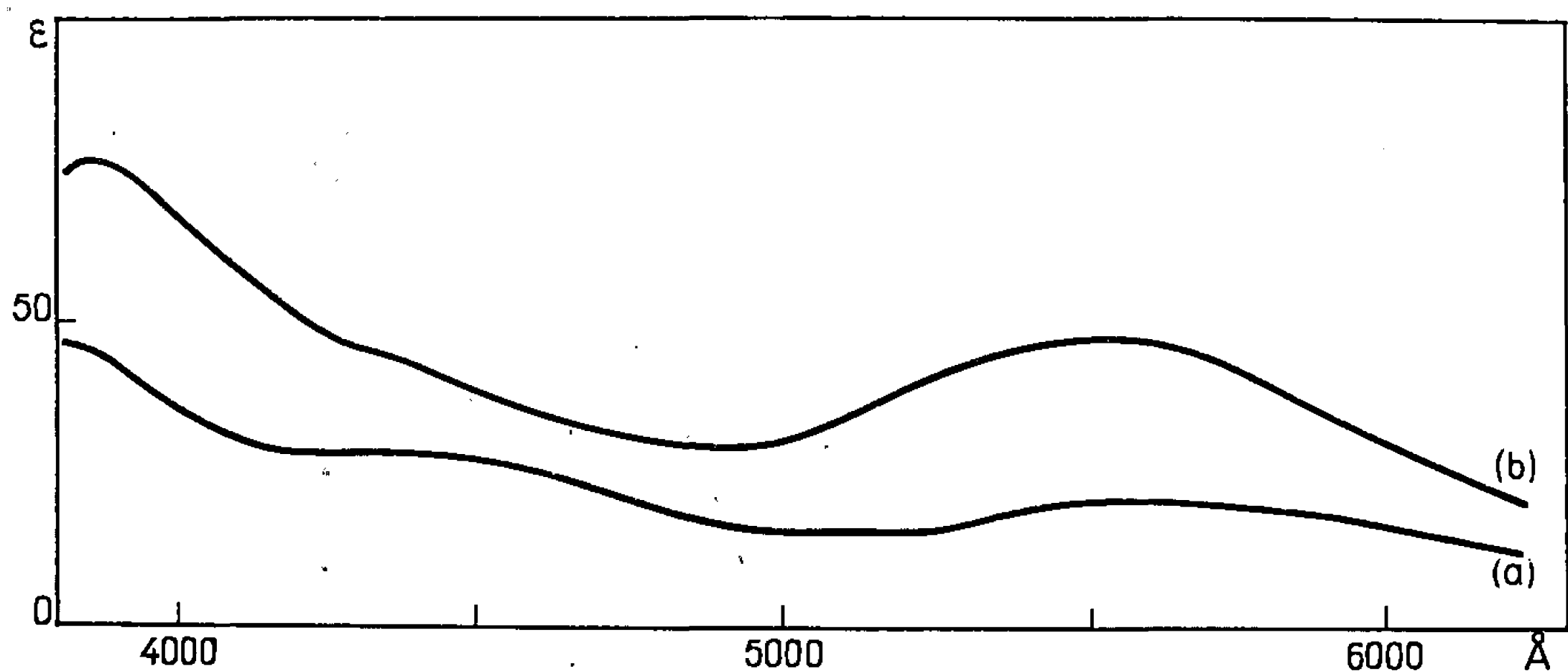


Fig. 2.

nécessaires pour donner au rapport  $[\text{E. D. T. A.}]/[\text{Cr (VI)}]$  des valeurs  $\geq 1$ , en opérant à pH constant; nous avons suivi l'évolution du système au spectrophotomètre. Simultanément, nous avons effectué des complexations directes de  $\text{Cr}^{3+}$  par un excès d'E. D. T. A., en donnant au rapport  $[\text{E. D. T. A.}]/[\text{Cr (III)}]$  les mêmes valeurs que précédemment et la concentration initiale en  $\text{Cr}^{3+}$  ayant également la valeur  $10^{-3}$  M à des pH identiques, l'avancement des solutions étant toujours contrôlé par spectrophotométrie. Dès que la coloration violette des solutions est apparue, les courbes d'absorption ont le même aspect, où l'on note la présence de deux maximums à 3 950 et 5 450 Å (fig. 1). A tous pH, l'ordonnée de ce dernier maximum varie d'ailleurs sensiblement avec la proportion  $[\text{E.D.T.A.}]/[\text{Cr}]$ , mais elle devient constante lorsque ce rapport atteint une valeur bien reproductible qui dépend du degré d'oxydation du chrome initialement mis en jeu. A un même pH et pour une concentration initiale identique en Cr (III) et Cr (VI), l'absorption des solutions est la même, ce qui indique qu'en présence d'un excès d'E. D. T. A., tout Cr (VI) se retrouve bien à l'état



d'ion complexe. La figure 1 montre comment se traduit l'influence du pH lorsque les conditions d'absorption maximales se trouvent réalisées.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons étudié toujours par spectrophotométrie, l'évolution de mélanges de dichromate de potassium et d'E. D. T. A. tels qu'on ait toujours  $[\text{Cr (VI)}] + [\text{E. D. T. A.}] = 10^{-3} \text{ M}$  à pH 0,5 et 2. Dans les deux cas, la coloration violette apparaît rapidement tant que  $[\text{E. D. T. A.}]/[\text{Cr (VI)}] \geq 0,66$ , les courbes d'absorption présentent alors les maximums caractéristiques et les valeurs de leurs ordonnées augmentent en fonction du temps.

A pH 0,5, lorsque  $[\text{E.D.T.A.}]/[\text{Cr (VI)}] < 0,66$ , les solutions virent au bleu : leur examen spectrophotométrique révèle alors uniquement la présence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  (fig. 2, courbe a). Cependant, quand  $[\text{E.D.T.A.}]/[\text{Cr (VI)}] < 0,25$ , bien que conservant une coloration jaune, les solutions subissent une évolution puisque leurs courbes d'absorption révèlent la présence d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  (fig. 2, courbe b). Ce résultat n'a pu être obtenu qu'en comparant les spectres obtenus avec ceux de mélanges contenant des proportions variables de Cr (VI) et de Cr (III), étude qui a d'ailleurs permis de suivre quantitativement l'avancement du système en fonction du temps, qui traduit toujours, à ce pH, une réduction des ions dichromates en ions chromiques.

A pH 2, pour des mélanges tels que  $[\text{E. D. T. A.}]/[\text{Cr (VI)}] < 0,66$ , l'évolution est beaucoup plus lente que précédemment, la coloration jaune des solutions persiste plus longtemps. Cependant, l'étude spectrophotométrique met en évidence un processus réactionnel différent puisque les courbes expérimentales montrent la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  non réduit, de  $\text{Cr}^{3+}$  et aussi de  $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$  identifié par le maximum à 5 450 Å dont l'ordonnée augmente en fonction du temps.

Ainsi, trois processus distincts ont été mis en évidence selon les proportions d'E. D. T. A. et de Cr (VI) et le pH du milieu réactionnel :

- transformation intégrale du Cr (VI) en ions  $\text{Cr}^{3+}$ ;
- transformation intégrale du Cr (VI) en ions complexes  $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$ ;
- transformation simultanée du Cr (VI) en  $\text{Cr}^{3+}$  et en ions  $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$ .

Nous comptons discuter, dans une prochaine Note, des mécanismes pouvant intervenir dans les trois réactions.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. FERRAN et P. BELIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2645; 261, 1965, p. 4755.

(<sup>2</sup>) R. PRIBÍL, V. SIMON et D. DOLEZAL, *Chem. Listy*, 46, 1954, p. 88.

(<sup>3</sup>) M. BECK et I. BARDI, *Magy. Kem Folyarat*, 69, 1963, p. 60.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité et association des bromures et iodures d'alkylammonium dans l'eau à 25°C.* Note (\*) de Mme MARIE-CLAUDE JUSTICE et M. JEAN-CLAUDE JUSTICE, présentée par M. Georges Champetier.

L'association des bromures et iodures de tétra-, méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, et triisobutylammonium dans l'eau à 25°C a été déterminée à partir de mesures de conductibilité effectuées sur ces sels. Les bromures ont un comportement proche de la loi théorique de Fuoss relative à l'association. Par contre, les iodures présentent une association beaucoup plus grande mettant en évidence un effet nettement spécifique des ions  $I^-$ .

Lorsque l'association en paire d'ions est faible, l'équation générale de conductibilité de Fuoss-Onsager <sup>(1)</sup> peut s'écrire

$$(I) \quad \Lambda = \Lambda_0 - Sc^{\frac{1}{2}} + Ec \log c + J'_1 c + J'_2 c^{\frac{3}{2}},$$

avec

$$(II) \quad \begin{aligned} J'_1 &= J - K_A \Lambda_0 - B \Lambda_0; \\ J'_2 &= J_2 + K_A \left( \frac{3}{2} S + 2 \beta'' \Lambda_0 \right) + BS, \end{aligned}$$

où  $\Lambda_0$ ,  $S$ ,  $E$ ,  $J$ ,  $J_2$ ,  $K_A$  ont leur signification habituelle <sup>(1)</sup>,  $B$  est le coefficient de l'équation de viscosité de Jones-Dole <sup>(2)</sup> et  $\beta''$  celui de la loi limite de Debye et Huckel relative aux coefficients d'activité

$$f_{\pm} = \exp \left( - \beta'' c^{\frac{1}{2}} \right) \neq 1 - \beta'' c^{\frac{1}{2}}.$$

L'équation (I) s'obtient en éliminant dans l'équation générale la fraction  $\gamma$  des ions libres calculée à partir de la loi d'action des masses relative à l'équilibre ions-paire d'ions

$$\gamma \neq 1 - K_A f_{\pm}^2 c \neq 1 - K_A c + 2 \beta'' K_A c^{\frac{3}{2}}.$$

L'équation (I) a une forme semblable à l'équation classique <sup>(1)</sup> applicable aux électrolytes non associés; seule la signification théorique des coefficients  $J'_1$  et  $J'_2$  diffère. On constate que  $J'_1$  doit décroître et  $J'_2$  croître lorsque l'association augmente.

La relation (I) a été introduite afin d'exploiter les séries de mesures de conductibilité des bromures et iodures d'ammonium quaternaire alkyl-substitué en solutions aqueuses à 25°C. Le tableau I présente cinq résultats expérimentaux qui complètent les mesures publiées antérieurement sur certains sels de cette série <sup>(3)</sup>. La technique expérimentale ainsi que les symboles utilisés sont les mêmes <sup>(3)</sup>. L'exploitation des résultats, résumée dans le tableau II a été effectuée par la méthode des moindres carrés en utilisant un ordinateur électronique pour lequel un programme a été spécialement établi en Fortran. Lorsqu'une courbure significative du



TABLEAU I.

Pr <sub>3</sub> NBr.			Pr <sub>3</sub> NI.			Me <sub>3</sub> NI.		
10 <sup>4</sup> c.	Δ.	10 <sup>2</sup> ΔΔ.	10 <sup>4</sup> c.	Δ.	10 <sup>2</sup> ΔΔ.	10 <sup>4</sup> c.	Δ.	10 <sup>2</sup> ΔΔ.
83,091	92,688	1	110,588	89,593	0,9	228,318	107,780	3
62,273	93,808	—0,6	80,460	91,342	1,1	121,393	111,278	—3,7
53,916	94,310	—1	58,140	92,771	—3,1	97,350	112,301	—4
36,328	95,525	—0,2	40,167	94,147	—1,8	81,477	113,085	—1,1
18,789	97,069	0,8	21,204	95,958	2,8	58,379	114,360	1,1
						38,046	115,736	4,7

Et <sub>3</sub> NBr.			Et <sub>3</sub> NI.		
10 <sup>4</sup> c.	Δ.	10 <sup>2</sup> ΔΔ.	10 <sup>4</sup> c.	Δ.	10 <sup>2</sup> ΔΔ.
103,380	101,180	0,6	86,956	100,146	2,5
92,310	101,689	1,1	61,811	101,561	—1,9
77,198	102,411	—0,8	48,583	102,437	—2,2
48,370	104,056	—1,8	34,280	103,527	—1,7
34,570	105,027	—1,9	18,977	105,011	3,3
17,405	106,613	2,7			

TABLEAU II.

Sol.	Δ <sub>0</sub>	J' <sub>1</sub>	J' <sub>2</sub>	a.	B.	K <sub>A</sub>
Me <sub>3</sub> NBr.....	122,41	75	—	4,11	0,10	1,12
Et <sub>3</sub> NBr.....	110,32	43	—	4,52	0,37	1,31
Pr <sub>3</sub> NBr.....	100,9	3	—	4,94	0,83	1,48
Bu <sub>3</sub> NBr.....	97,36	—23	—	5,35	1,27	1,50
Me <sub>3</sub> NI.....	121,41	53	—	4,32	0,07	1,42
Et <sub>3</sub> NI.....	109,0	—10	—	4,73	0,34	1,92
Pr <sub>3</sub> NI.....	100,25	—100	—	5,15	0,80	2,62
Bu <sub>3</sub> NI.....	96,18	—244	698	5,56	1,24	3,94
(i-Am) <sub>3</sub> BuNI.....	95,51	—428	1500	5,95	1,7	5,53

diagramme  $\Lambda'$  <sup>(4)</sup> a été observée les trois paramètres  $\Lambda_0$ ,  $J'_1$ ,  $J'_2$  ont été déterminés, sinon le terme  $J'_2$  a été négligé. La constante d'association  $K_A$  a été déterminée à partir de la relation (II) en calculant  $J$  pour la valeur de la distance minimale d'approche  $a$  correspondant aux données cristallographiques <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>. Dans le cas où ces données n'existent pas les valeurs de  $a$  ont été alors interpolées. Les coefficients  $B$  relatifs aux iodures ont été calculés à partir des valeurs expérimentales correspondant aux bromures <sup>(7)</sup> en retranchant de ces dernières la quantité 0,03 correspondant à  $B(\text{Br}^-) - B(\text{I}^-)$  <sup>(8)</sup>.

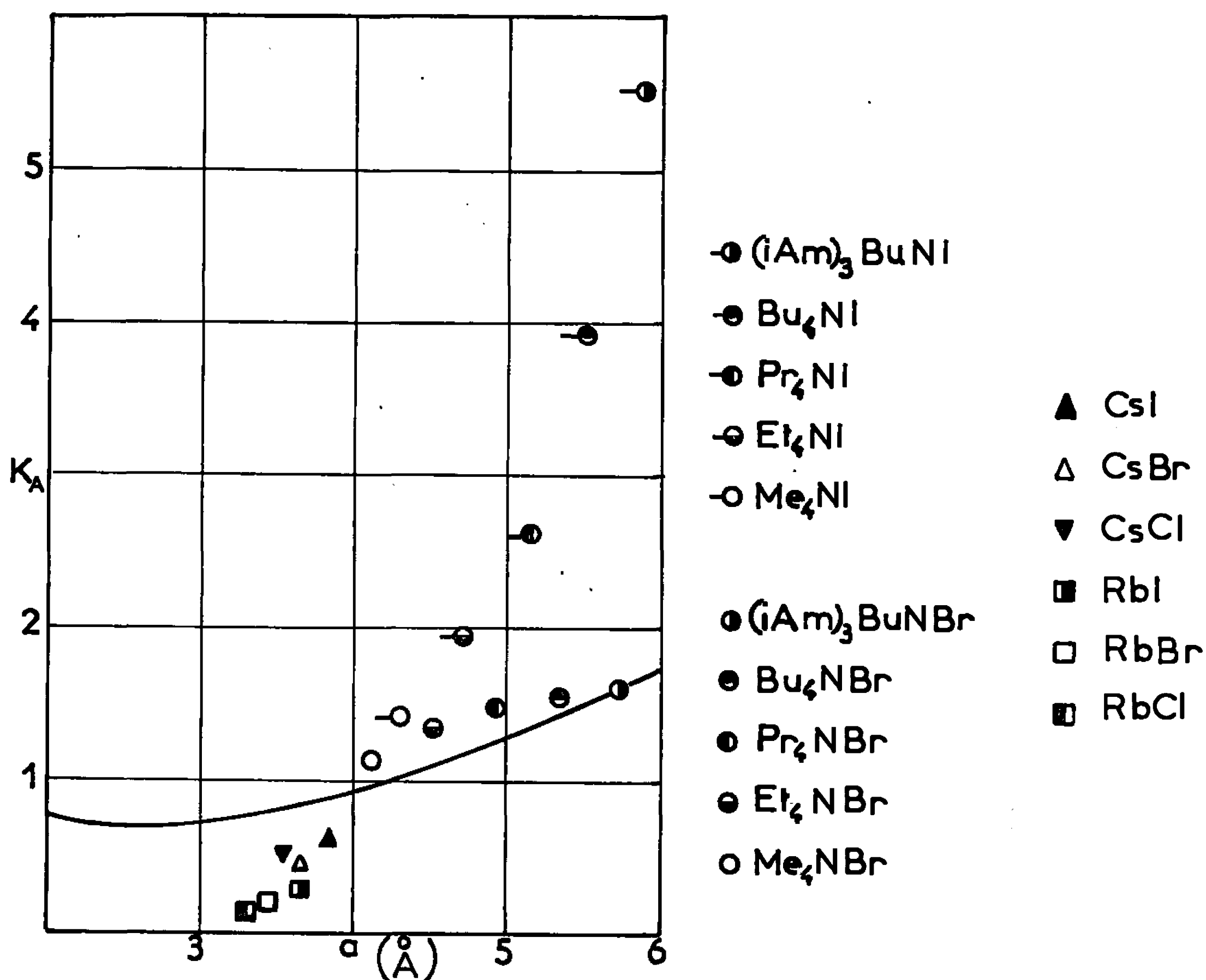
La figure présente la répartition des résultats expérimentaux relatifs à la mesure de la constante d'association dans l'eau en fonction de  $a$ . La relation de Fuoss-Gilkerson <sup>(4)</sup>, <sup>(9)</sup> s'écrit

$$(III) \quad K_A = \frac{4\pi N a^3}{3000} \exp\left(\frac{e^2}{a D k T}\right) \exp\left(-\frac{E_s}{k T}\right).$$

Lorsque l'effet de solvation des ions peut être négligé, la relation (III) se ramène au produit des deux premiers termes qui est représenté sur la figure en trait plein. On remarque que plus les ions sont gros, plus grande doit être l'association; en effet, dans l'eau ( $D = 78,54$ ), le sens



de variation du premier terme l'emporte sur celui du second. Notons que le premier terme exprime la probabilité de collision de particules non chargées qui, dans un milieu continu, est proportionnelle à leur volume. Le second terme donne la contribution de l'attraction coulombienne à l'accroissement de cette probabilité. Enfin, lorsque la formation d'une paire d'ions nécessite l'expulsion d'une ou de plusieurs molécules de



La constante d'association du (i-Am)<sub>3</sub>BuNBr a été calculée à partir des résultats expérimentaux de Skinner (12).

solvatation, l'énergie de « désolvatation »  $E_s$  mise en jeu doit être retranchée de l'énergie électrostatique, ce qui conduit au troisième terme du produit. Dans le cas des halogénures alcalins, ce dernier effet ne peut être négligé comme le montrent les résultats des calculs de la constante d'association obtenus par le même procédé à partir de mesures de conductibilité de Fuoss et coll. [(10), (11)] : les constantes relatives à ces sels sont situées au-dessous de la courbe. Le décalage entre la série du césium et celle du rubidium s'explique par une énergie de désolvatation  $E_s$  plus importante pour ce dernier. En ce qui concerne les sels d'ammonium substitué, les bromures suivent d'assez près la courbe théorique; par contre, un effet spécifique aux ions  $I^-$  se manifeste par des valeurs de la constante



d'association beaucoup plus fortes que ne le prévoit le modèle utilisé par Fuoss. Les ions  $I^-$  sont vraisemblablement polarisés par le champ électrique du cation, ce qui doit contribuer à augmenter la stabilité de la paire d'ions. Avec de gros cations comme ceux de la série  $R_4N^+$  qui ne sont pas hydratés, cet effet de polarisation de l'anion peut être mis en évidence, alors que dans le cas des alcalins l'hydratation tend à masquer cet effet.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) D. S. BERNES et R. M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5585, éq. (2) et (3).

(<sup>2</sup>) G. JONES et M. DOLE, *Ibid.*, 51, 1929, p. 2950.

(<sup>3</sup>) M. QUINTIN et M.-C. JUSTICE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1287.

(<sup>4</sup>) R. M. FUOSS et F. ACCASCINA, *Electrolytic Conductance*, Interscience, New-York.

(<sup>5</sup>) G. L. BOTTGER et A. L. GEDDES, *Spect. Chim. Acta*, 21, 1965, p. 1701.

(<sup>6</sup>) H. K. BODENSEH et J. B. RAMSEY, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 543.

(<sup>7</sup>) A. F. REYNOLDS, *Thèse*, Université de Yale, U. S. A., 1965.

(<sup>8</sup>) H. S. HARNED et B. B. OWEN, *Electrolytic Solutions*, Reinhold Publishing Co., New-York, 3<sup>e</sup> édition, p. 241.

(<sup>9</sup>) W. R. GILKERSON, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1199.

(<sup>10</sup>) C. TREINER, J.-C. JUSTICE et R. M. FUOSS, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3886.

(<sup>11</sup>) T. L. FABRY et R. M. FUOSS, *Ibid.*, 68, 1964, p. 971, cf. (<sup>3</sup>).

(<sup>12</sup>) J. F. SKINNER et R. M. FUOSS, *Ibid.*, 68, 1964, p. 1882.

(Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences,  
Bâtiment F, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité du bromure de tétrapropyl ammonium à 25°C dans des mélanges eau-glycocolle et eau-β-alanine*. Note (\*) de M. CLAUDE TREINER, présentée par M. Georges Champetier.

La conductibilité du bromure de tétrapropyl ammonium a été déterminée à 25°C dans des mélanges eau-glycocolle et eau-β-alanine dans un domaine de constante diélectrique compris entre 78,54 et 140. Le produit de Walden est identique à 0,1 % près dans les deux séries de mélanges. Le sel est faiblement associé en paires d'ions et le logarithme de la constante d'association en fonction de l'inverse de la constante diélectrique est une droite dans le domaine étudié.

Une étude récente de la conductibilité du chlorure de potassium et du bromure de tétraméthyl ammonium dans des mélanges eau-glycocolle et eau-β-alanine <sup>(1)</sup> a montré que le produit de Walden des ions K<sup>+</sup> et Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> diffère d'environ 2 % pour des mélanges isodiélectriques. D'autre part, les faibles valeurs obtenues pour le coefficient J de la relation de Fuoss-Onsager relative aux électrolytes 1-1 non associés <sup>(2)</sup> en ce qui concerne Me<sub>4</sub>NBr pouvaient être expliquées en tenant compte de la présence d'une faible association en paires d'ions; en effet, pour des ions de taille relativement grande, le terme de la relation de Fuoss [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>]

$$K_a = \frac{4\pi N a^3}{3000} \exp\left(\frac{e^2}{aDkT}\right).$$

exprimant la fraction de volume occupé par les ions devient d'une importance non négligeable lorsque la constante diélectrique est grande et donc que le terme d'attraction coulombienne est faible. Il a paru intéressant de reprendre dans les mêmes mélanges l'étude du Pr<sub>4</sub>NBr dont la somme des rayons cristallographiques est supérieure à celle de Me<sub>4</sub>NBr.

Le sel a été recristallisé deux fois dans des mélanges éthanol-méthanol; les acides aminés ont été recristallisés trois fois dans des mélanges éthanol-eau. La technique expérimentale, les symboles utilisés, les mesures de densité, viscosité, constante diélectrique et les méthodes de calcul ont été décrits antérieurement. Les mesures de résistance ont été faites à 25° ± 0,002 sur un pont Shedlovski. La constante de la cellule est égale à 1,0988 ± 0,0001 cm<sup>-1</sup>. Le tableau I donne les valeurs expérimentales dans l'eau et les mélanges eau-glycocolle (mesures nos 1 à 6) et pour les mélanges eau-β-alanine (mesures nos 7 à 10); le tableau II donne les résultats obtenus.

Lorsque l'association est faible, on peut poser dans la relation de Fuoss-Onsager :

$$\gamma \simeq 1 \quad \text{et} \quad f^2 \Lambda \simeq \Lambda_0,$$

d'où

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{\frac{1}{2}} + E c \log c + [J(\text{th}) - B \Lambda_0 - K_a \Lambda_0] c,$$

$$J(\text{exp}) = J(\text{th}) - B \Lambda_0 - K_a \Lambda_0$$



TABLEAU I.

1. 100 $\eta$ = 0,8903; D = 78,54.		2. 100 $\eta$ = 0,923; D = 84,4.		3. 100 $\eta$ = 0,9856; D = 94,5.		4. 100 $\eta$ = 1,065; D = 105,7.	
$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$
106,997	91,69	182,219	86,19	196,540	81,77	164,879	77,78
91,951	92,40	146,277	87,51	148,055	83,18	129,440	78,79
73,836	93,29	112,031	88,81	101,081	84,78	97,512	79,80
53,053	94,48	81,092	90,11	62,638	86,34	63,202	81,06
34,858	95,73	51,189	91,67	39,678	87,55	35,462	82,33
18,261	97,16						
5. 100 $\eta$ = 1,2088; D = 122,1.		6. 100 $\eta$ = 1,3037; D = 132,2.		7. 100 $\eta$ = 0,9662; D = 90,8.		8. 100 $\eta$ = 0,9853; D = 93,7.	
$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$
198,102	69,98	140,048	67,13	176,784	83,61	180,558	82,25
146,187	71,14	116,038	67,68	139,135	84,80	140,570	83,44
108,144	72,10	90,328	68,31	106,048	85,95	108,229	84,57
68,935	73,27	63,590	69,08	80,396	86,99	61,243	86,50
45,537	74,09			57,171	88,07		
9. 100 $\eta$ = 1,0837; D = 107,3.		10. 100 $\eta$ = 1,1815; D = 119,2.					
$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$	$10^4 c.$	$\Lambda.$
201,790	75,83	185,667	71,31				
164,704	76,77	137,701	72,42				
123,443	77,91	111,074	73,11				
87,241	79,06	87,690	73,78				

TABLEAU II.

	$\Lambda_0$	J (th).	J (exp).	$B\Lambda_0$	$K_n$
1.	100,88 $\pm$ 0,01 .....	235	15 $\pm$ 2	83	1,36
2.	97,41 $\pm$ 0,02 .....	198	1 $\pm$ 2	80	1,20
3.	91,91 $\pm$ 0,02 .....	152	-21 $\pm$ 1	75	1,07
4.	85,895 $\pm$ 0,003 .....	116	-38 $\pm$ 0,3	70	0,98
5.	77,382 $\pm$ 0,004 .....	81	-47 $\pm$ 0,3	63	0,84
6.	72,59 $\pm$ 0,02 .....	67	-51 $\pm$ 2	60	0,80
7.	93,60 $\pm$ 0,01 .....	166	-14 $\pm$ 1	77	1,10
8.	92,02 $\pm$ 0,02 .....	154	-22 $\pm$ 2	76	1,08
9.	84,64 $\pm$ 0,01 .....	112	-37 $\pm$ 1	69	0,95
10.	78,610 $\pm$ 0,006 .....	88	-42 $\pm$ 0,4	64	0,84

et

(1) 
$$K_n = \frac{J(\text{th}) - J(\text{exp}) - B\Lambda_0}{\Lambda_0}.$$

La courbe inférieure de la figure montre la variation du rayon de Stokes en fonction de l'inverse de la constante diélectrique suivant la relation

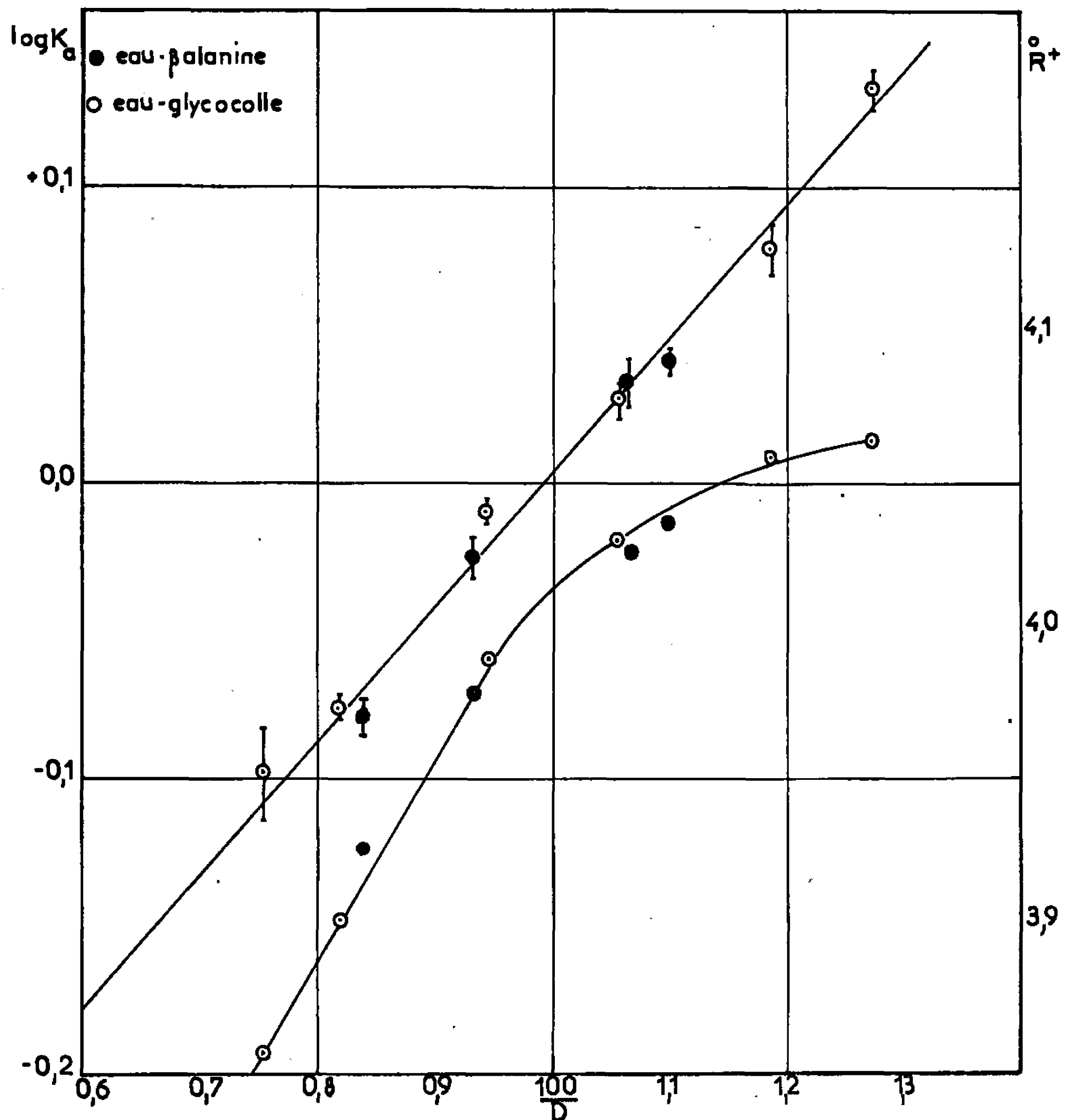
(2) 
$$\hat{R}_s = R_\infty \left( 1 + \frac{s}{D} \right),$$



avec

$$\bar{R}^+ = \frac{0,8194}{\lambda_0^+ \eta}.$$

Comme dans le cas de KCl et de Me<sub>4</sub>NBr il est nécessaire d'ajouter une quantité suffisante d'acide aminé pour atteindre une structure stable de la solution correspondant à la partie linéaire de la courbe prévue par



la relation (2). Toutefois, alors que pour les deux sels précédemment étudiés le produit de Walden diffère pour les deux séries de mélanges, dans le cas présent on peut estimer que cette différence disparaît aux erreurs d'expérience près.

La courbe supérieure montre la variation du logarithme de la constante d'association en fonction de l'inverse de la constante diélectrique; l'association a été calculée par la relation (1). Le coefficient B de la relation de Jones-Dole <sup>(3)</sup>  $\eta = \eta_0(1 + Ac^{1/2} + Bc)$  exprime l'effet de volume dû à la présence du sel dans le solvant; il a été déterminé dans l'eau et dans deux



mélanges eau-glycocolle à des concentrations égales à 1,1204 et 1,8341 molaire. Les résultats obtenus par la méthode classique ont été respectivement : 0,82, 0,82, 0,82. Pour le calcul de la valeur théorique du coefficient  $J$ , fonction positive, linéaire, monotone croissante de la distance minimale d'approche  $a$  nous avons utilisé la valeur (\*)  $\bar{a} = 4,94 \text{ \AA}$ , distance N—Br cristallographique pour  $\text{Pr}_4\text{NBr}$ . Conformément à la relation théorique la courbe  $\log K_a = f(1/D)$  est une droite; l'acide aminé n'influe pas sur le degré d'association et les valeurs de  $K_a$  obtenues sont supérieures à celles correspondant à  $\text{Me}_4\text{NBr}$  dans le même domaine de constante diélectrique.

La pente de la droite est  $\partial(\log K)/\partial(1/D)$ ; elle permet le calcul de la distance minimale d'approche  $\bar{a} = 5,5 \text{ \AA}$ . Notons que pour  $\text{Me}_4\text{NBr}$  on a trouvé  $\bar{a} = 3,8 \text{ \AA}$ .

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) C. TREINER et J.-C. JUSTICE, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(2) R. M. FUOSS et F. ACCASCINA, *Electrolytic conductance*, Interscience, New York et Londres, 1959.

(3) R. M. FUOSS, *J. Phys. Chem.*, 80, 1958, p. 5059.

(4) R. M. FUOSS, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 807.

(5) G. JONES et M. DOLE, *J. Amer. chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2950.

(6) H. K. BODENSEH et J. B. RAMSEY, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 543.

(Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences,  
9, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, Paris, 5<sup>e</sup>.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés électriques de zircons contenant de la magnésie.*

Note (\*) de MM. MICHEL GUILLOU, JACQUES MILLET, M<sup>mes</sup> MONIQUE ASQUEDGE, NICOLE BUSSON, MICHELLE JACQUIN et SOLANGE PALOUS, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une recherche de matériaux susceptibles d'être utilisés comme électrodes dans un générateur magnétohydrodynamique, la conductivité des zircons additionnés de magnésie est étudiée.

Le potentiel chimique de l'oxygène présent dans l'ambiance gazeuse entourant l'échantillon n'influe pas sur la conductivité, ce qui met en évidence la nature ionique de la conductivité. On tente de préciser le mécanisme des réactions d'oxydo-réduction se produisant aux électrodes au cours de l'électrolyse en utilisant l'analyse cristallographique et chimique du produit obtenu (la zircone noire).

L'emploi d'électrodes chaudes dans le procédé de conversion magnétohydrodynamique conduit à rechercher des réfractaires conducteurs, ioniques ou électroniques, ne possédant pas de point de transformation dans le domaine de températures 500-2 000°C.

On peut obtenir des zircons cristallisant dans le système cubique en ajoutant de petites quantités d'oxydes bivalents. La magnésie a été proposée comme stabilisant de la zircone par Ébert et Cohn (<sup>1</sup>). Le diagramme d'équilibre thermique a été étudié complètement par Duwez et Odell (<sup>2</sup>) et par Viechnicki et Stubican (<sup>3</sup>).

Les propriétés électriques de la zircone à la magnésie ont été peu étudiées. Kauer et coll. (<sup>4</sup>) indiquent que la zircone dopée à la magnésie présente une conduction *p* et que l'interprétation de ce fait ne peut se faire simplement à partir de vides dans le réseau d'oxygène.

Nous avons préparé des zircons contenant entre 5 et 30 % en moles de MgO en mélangeant des poudres pures, frittant à 1550°C, broyant et frittant à nouveau à la même température durant 8 h de manière à obtenir une bonne diffusion des oxydes : le second frittage a une importance, ainsi que le montre le tableau I qui décrit l'état cristallin de différents échantillons après un refroidissement à la vitesse de 100°C/h.

TABLEAU I.

Moles % Mg O.	Après un premier frittage.	Après un second frittage.
5.....	Monoclinique	Monoclinique
10.....	»	»
15.....	Cubique	Cubique
20.....	Monoclinique	»
25.....	»	»
30.....	»	»

Ces résultats sont en accord avec ceux de Duwez si l'on suppose que la vitesse de transformation : quadratique → monoclinique est grande et



que la vitesse de transformation cubique  $\rightarrow$  monoclinique + MgO est très faible.

Nous avons mesuré la conductivité électrique de barreaux de zircone contenant 15 % en moles de magnésie faisant varier la température et la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère environnante.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1. Il comporte un four régulé entre 25 et 1000°C dans lequel on place l'échantillon à mesurer. Un gaz dont la pression partielle en oxygène est maintenue constante parcourt le four avec un débit de 18 l/h. Un couple thermoélectrique mesure la température au voisinage immédiat de l'échantillon. La résistivité est mesurée par la méthode des quatre pointes, l'intensité du courant traversant le conducteur étant maintenue constante au moyen d'un poten-

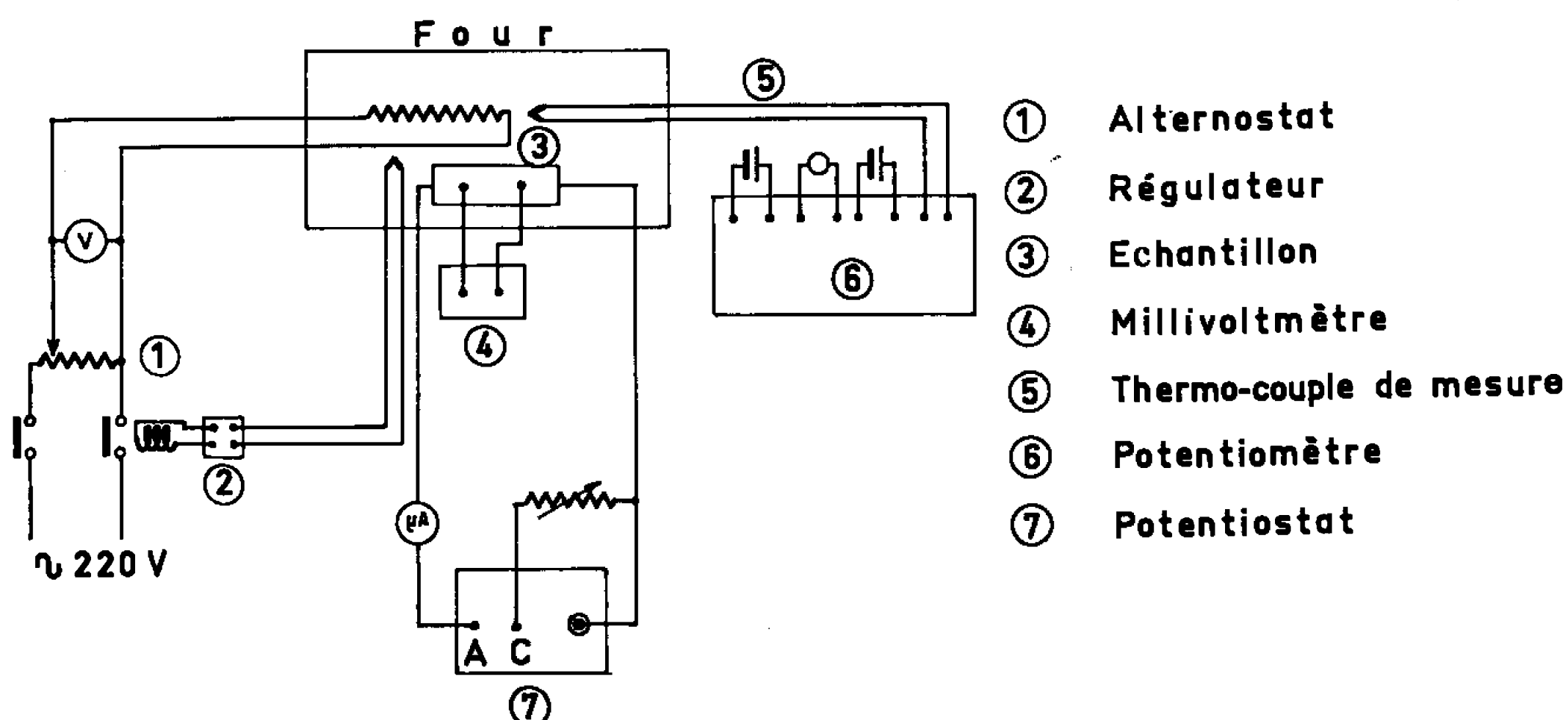


Fig. 1. — Schéma de principe du dispositif expérimental.

tiostat Tacussel P. R. T. 2 000 monté en intensiostat et la tension étant mesurée par un millivoltmètre SD 6 Tacussel.

Les mesures faites sur un échantillon sont portées sur la figure 2 pour des pressions partielles d'oxygène de 1, 0,2, 0,1 et 0,01 atm. Les valeurs obtenues sont bien reproductibles et varient peu d'un échantillon à l'autre, même lorsque la technique de frittage change.

La conductivité ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène. Elle varie avec la température suivant une loi en :

$$\sigma = A \exp \left( - \frac{E}{kT} \right).$$

La pente de la droite obtenue en portant  $\log \sigma$  en fonction de  $(1/T)$  (fig. 2) correspond à une énergie d'activation de 1,46 eV.

La conductibilité de la zircone stabilisée à 15 % de magnésie est donc ionique. Ceci est bien lié au système cristallin cubique à face centrée (fluorine).



Nous avons observé des barreaux de zircon à la magnésie après qu'ils aient été parcourus par un courant continu à 800°C durant plusieurs heures. Le résultat obtenu dépend de l'atmosphère environnante.

La figure 3 est la photographie d'un échantillon placé dans le vide (0,5 torr) et parcouru par une quantité de courant de 270°C. Il est noir à l'extrémité négative. Un phénomène analogue a déjà été observé sur

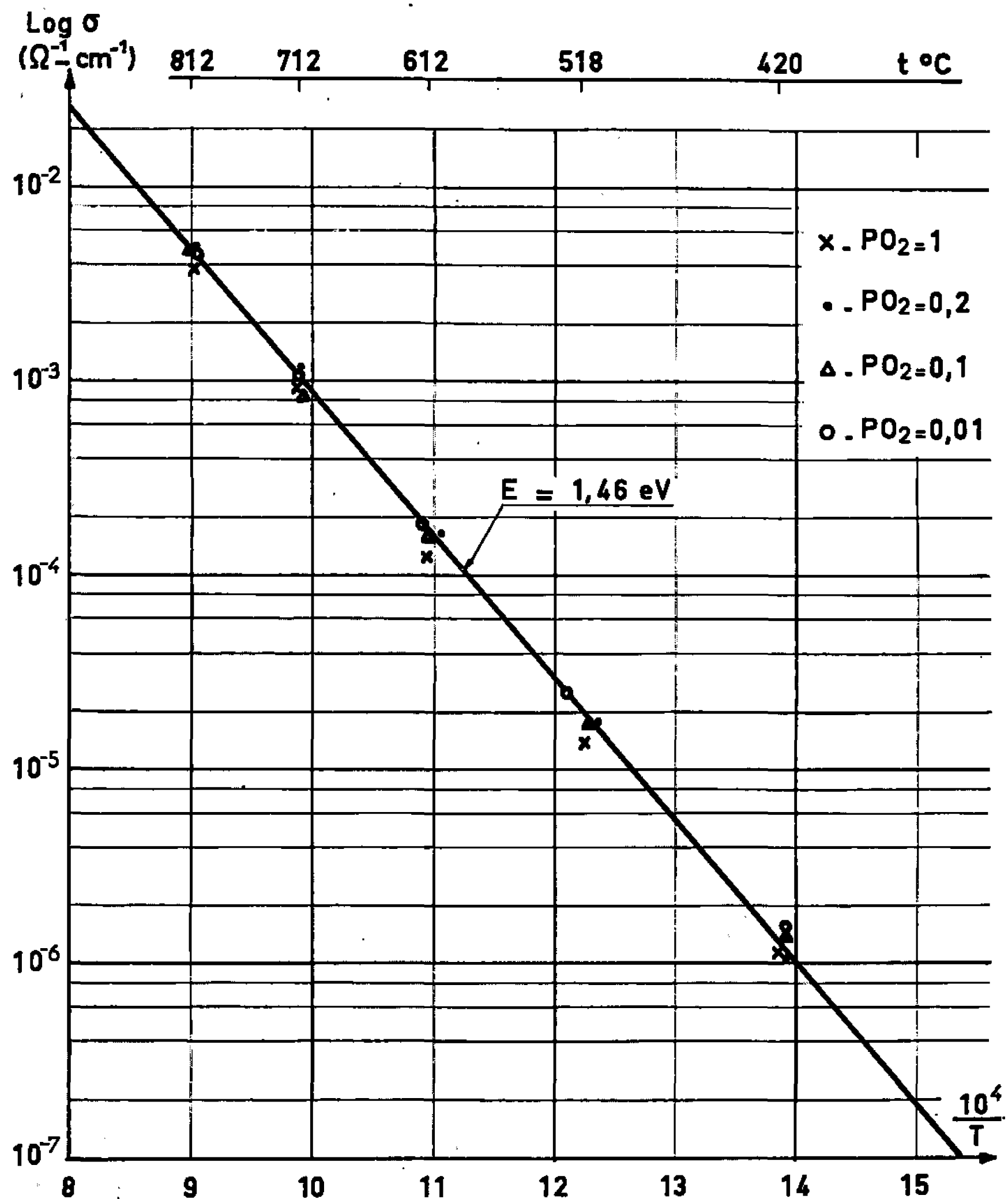


Fig. 2. — Variation avec la température de la conductivité de  $(\text{ZrO}_2)_{85}(\text{MgO})_{15}$ .

la zircon à l'yttrium par Weiniger <sup>(5)</sup> et sur la zircon au calcium par Besson, Deportes et Kleitz <sup>(6)</sup>. L'analyse cristallographique de l'extrémité noire du barreau ne montre pas de modification du système cristallin. Par contre, il est possible de différencier la partie non modifiée de la partie modifiée au moyen d'une attaque par un mélange acide sulfurique et d'acide fluorhydrique à chaud. Dans les conditions où la zircon est pratiquement insoluble, l'acide dissout une partie importante de la zircon noire comme s'il s'agissait de zirconium métallique. Le métal n'étant pas mis en évidence au moyen de rayons X, il y a probablement formation



d'un sous-oxyde liée au déplacement des ions  $O^{2-}$  sous l'action du champ électrique. Dans un vide relatif, ce déplacement n'est pas compensé par la réduction cathodique de l'oxygène, alors qu'il peut l'être lorsque la pression d'oxygène est suffisante (1 atm) comme nous l'avons constaté d'autre part. Le produit noir obtenu par électrolyse reprend un aspect

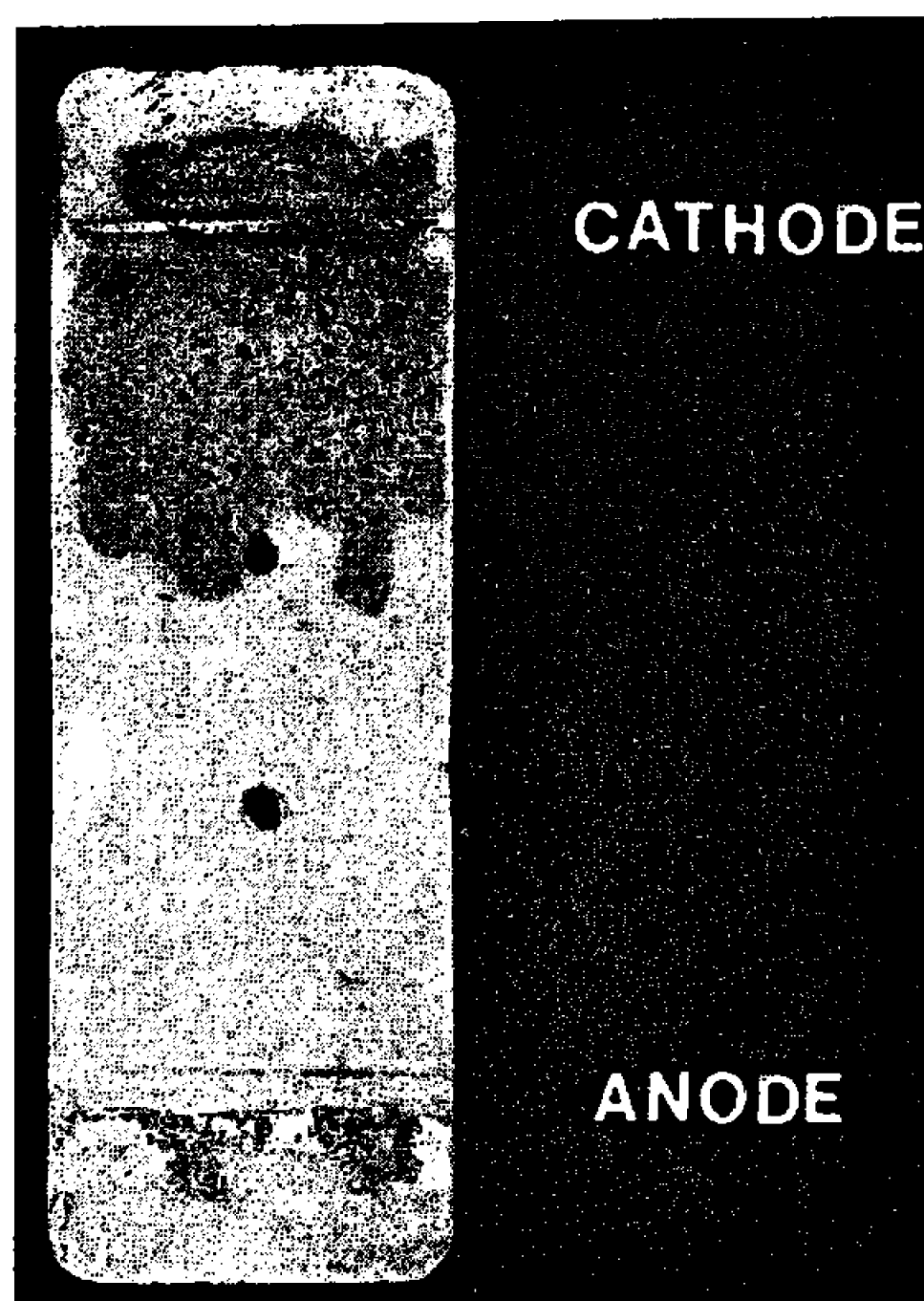


Fig. 3. — Photographie d'un échantillon suite à l'électrolyse.

blanc après un séjour de 24 h à 850°C à l'air comme l'ont noté Béranger et coll. <sup>(7)</sup> pour la zircone au calcium. L'étude thermogravimétrique en atmosphère d'oxygène à 800°C montre une augmentation de masse inférieure à la quantité d'ions oxygène déplacés déterminée par coulométrie.

Nous n'avons pas observé de formation de nitrure de zirconium à l'air à 800°C et l'apparition du produit noir est limitée initialement à l'électrode négative, contrairement aux faits constatés par Loup, Mihailovic, Morvan <sup>(8)</sup> à 1300°C sur la zircone à l'yttrium.

(\*) Séance du 7 février 1966.

<sup>(1)</sup> F. EBERT et COHNE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 213, n° 4, 1933, p. 321-332.

<sup>(2)</sup> P. DUMÉZ, F. ODELL et F. H. BROWN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, n° 5, 1952, p. 105-113.

<sup>(3)</sup> D. VIECHNICKI et V. S. STUBICAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, n° 6, 1965, p. 292-297.

<sup>(4)</sup> E. KAUER, O. E. KLINGER et A. RABENEAU, *Z. Elektrochem.*, 63, n° 8, 1959, p. 927-936.

<sup>(5)</sup> J. L. WEINIGER et D. ZEMANY, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1469-1470.

<sup>(6)</sup> J. BESSON, C. DEPORTES et M. KLEITZ, *Journ. Piles à Combustibles*, Bruxelles, juin 1965.

<sup>(7)</sup> C. BÉRANGER, P. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 259, 1965, p. 1961.

<sup>(8)</sup> J.-P. LOUP, Z. MIHAILOVIC et P. MORVAN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 109.



ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une curieuse discontinuité de polarisation cathodique du platine, du palladium et du nickel par l'hydrogène.* Note (\*) de MM. **LUC-HENRY COLLET** et **BERNARD GROLLEAU**, transmise par M. Louis Néel.

Etude de la dépolarisation spontanée d'électrodes de platine, palladium et nickel dans des solutions aqueuses de HCl. La courbe représentant les variations de la f. é. m. de polarisation en fonction du temps présente un palier. Celui-ci disparaît brusquement lorsque la concentration de la solution devient inférieure à une certaine valeur critique.

Les mesures les plus reproductibles de la f. é. m. de polarisation des électrodes lors de l'électrolyse sont obtenues par l'étude de leur dépolarisation spontanée en circuit ouvert. La courbe traduisant les variations de cette f. é. m.  $E$  en fonction du temps présente dans le cas du platine en solution acide un palier dû à la cathode; or, ce palier disparaît assez brusquement lorsque la concentration de la solution devient inférieure à une certaine valeur, voisine de  $2 \cdot 10^{-4}$  Normale (<sup>1</sup>). Nous allons préciser ici ces résultats et montrer que des phénomènes semblables apparaissent avec le palladium et le nickel.

Pendant la phase de polarisation, les deux électrodes sont réunies aux pôles d'une batterie d'accumulateurs de 4 V. Un interrupteur-inverseur permet ensuite de passer à la phase de dépolarisation en les branchant aux bornes de l'appareil de mesure de la f. é. m. qui doit avoir une résistance interne aussi élevée que possible. Nous avons au cours de nos diverses expériences utilisé, selon le but recherché, un électromètre, un oscilloscope, ou, le plus souvent, un voltmètre électronique Férisol (type A 204, résistance d'entrée 100 M $\Omega$ ).

L'électrolyte était préparé à partir d'eau bidistillée et d'une solution normale d'acide chlorhydrique (RPPA), par dilutions successives.

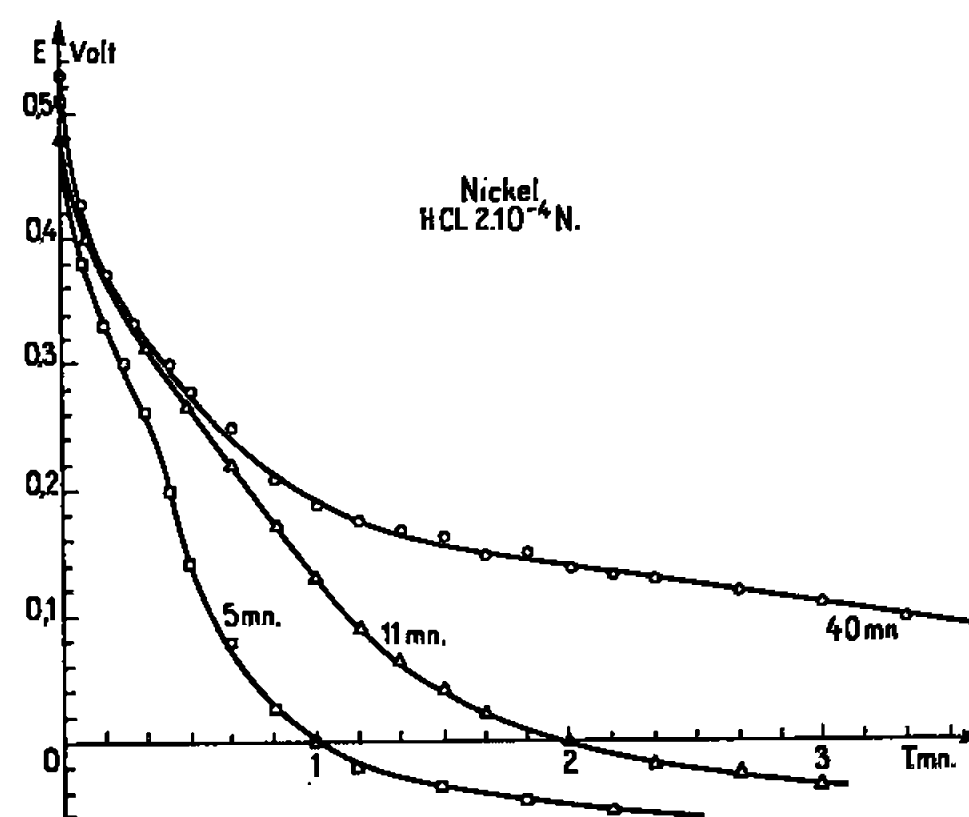
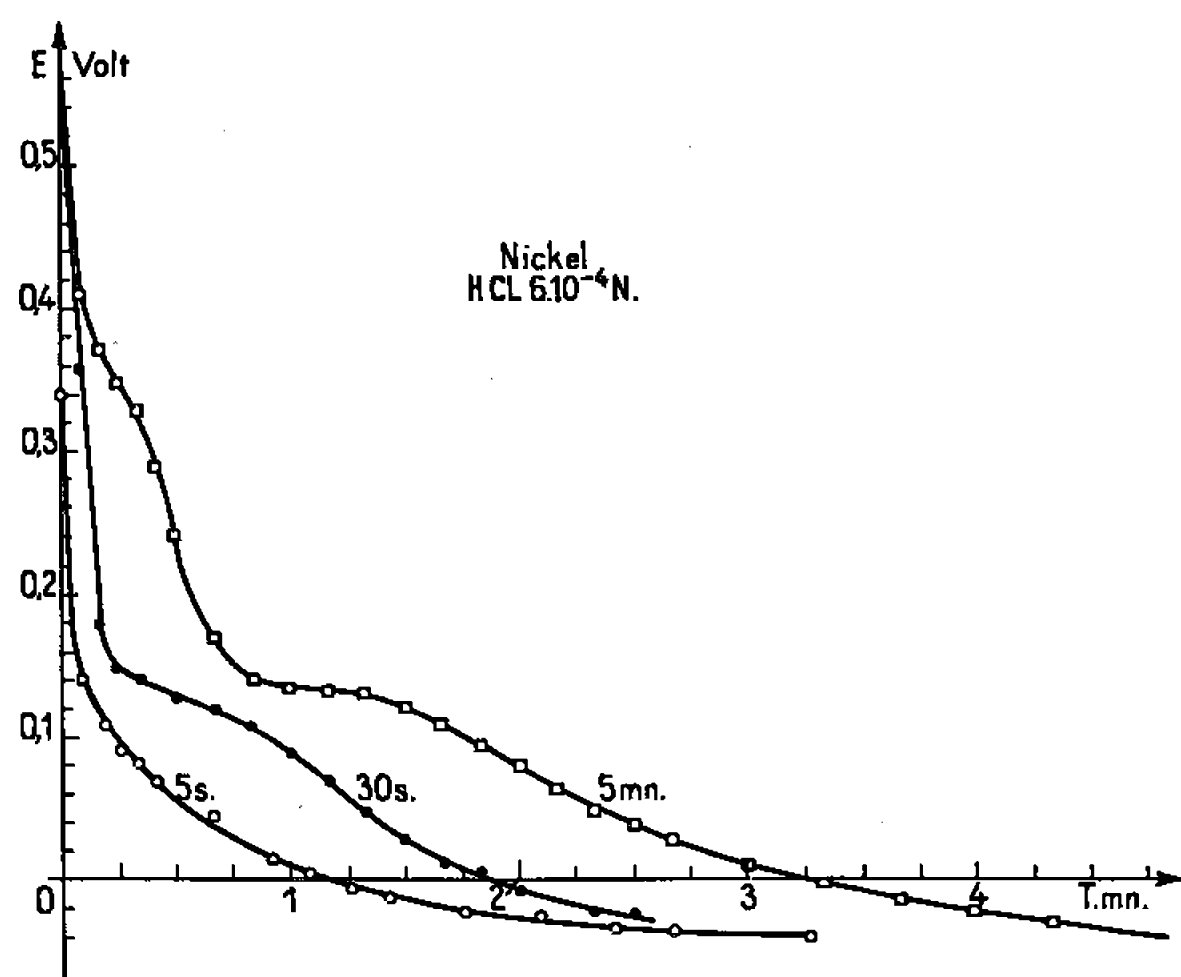
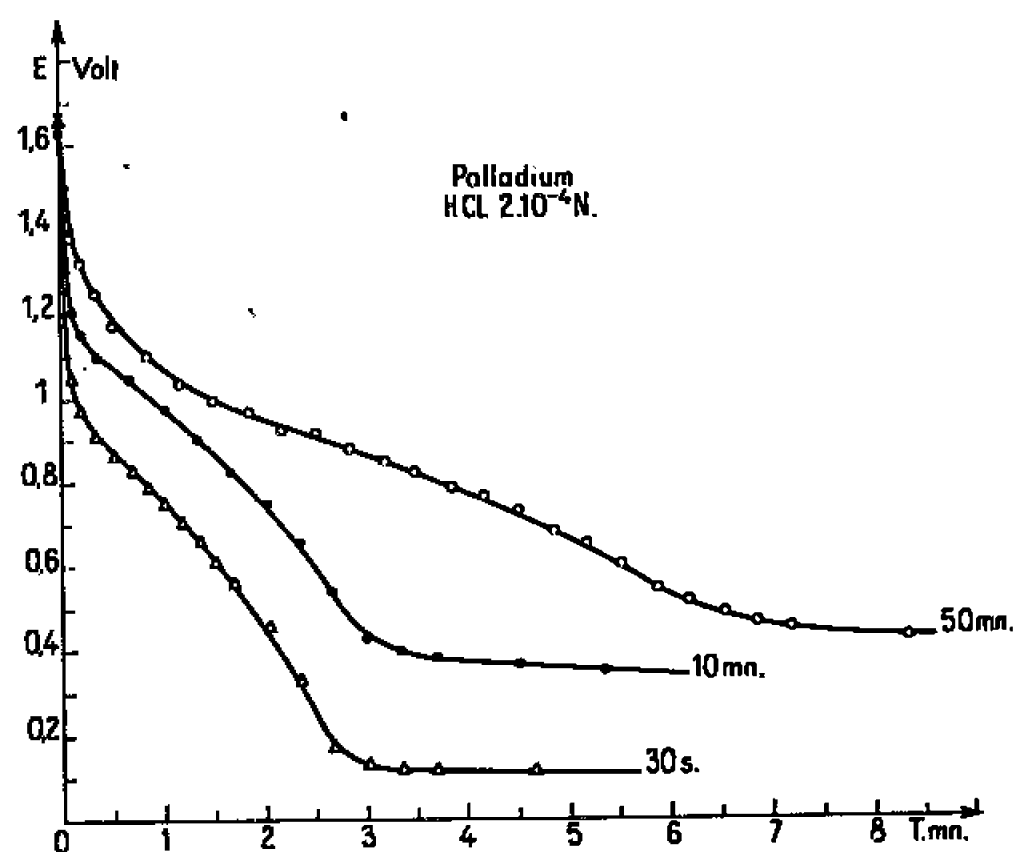
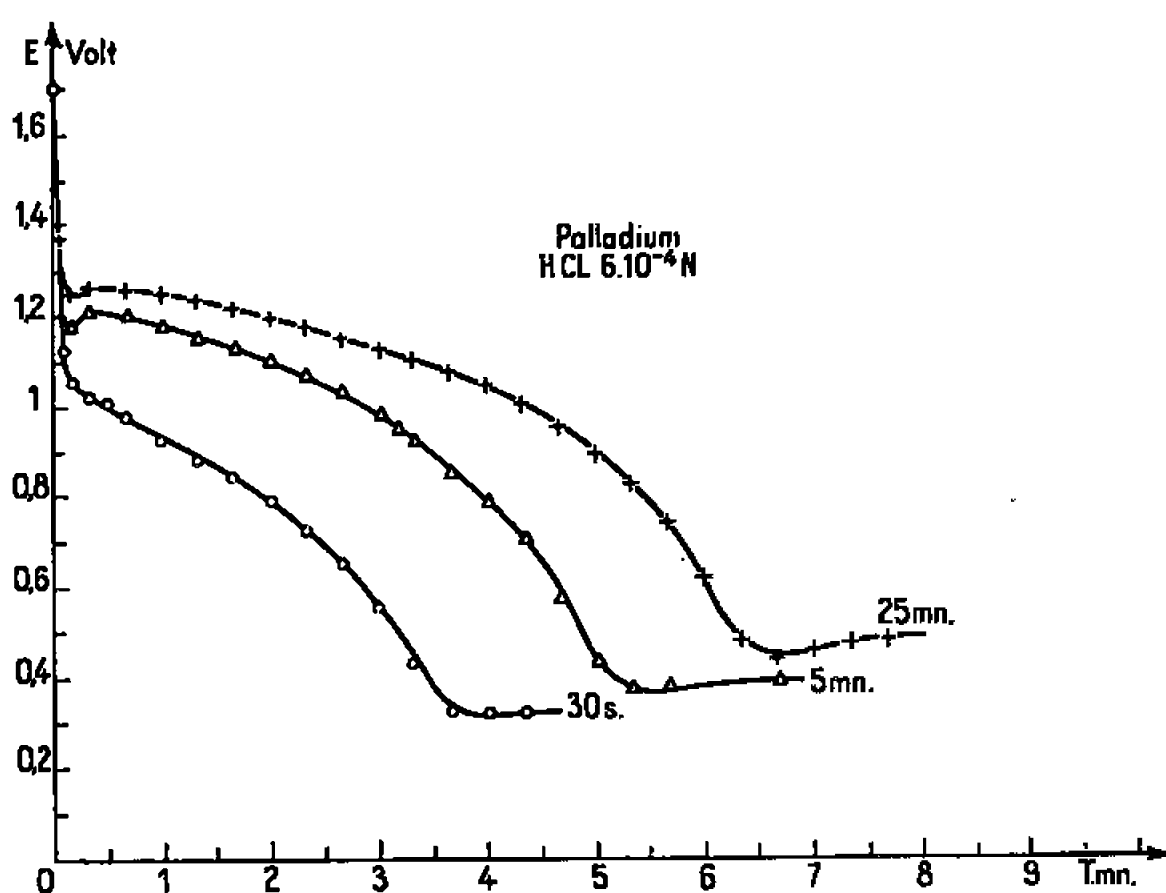
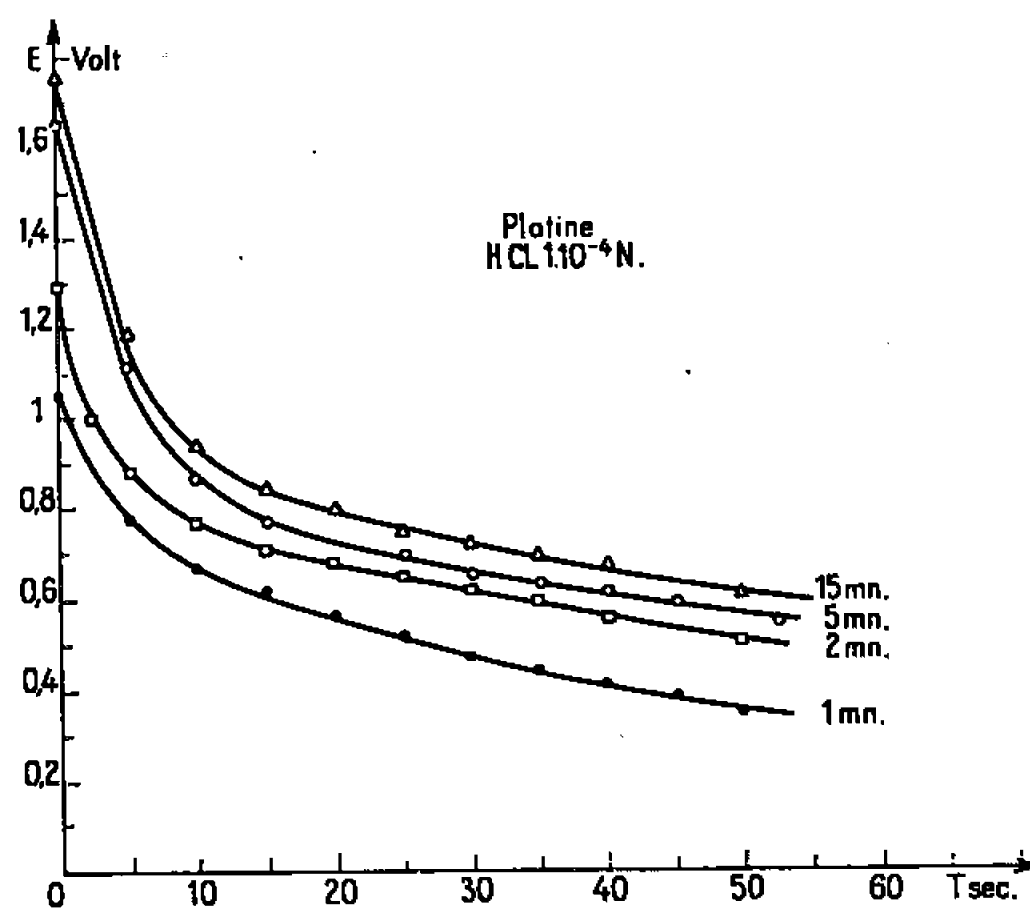
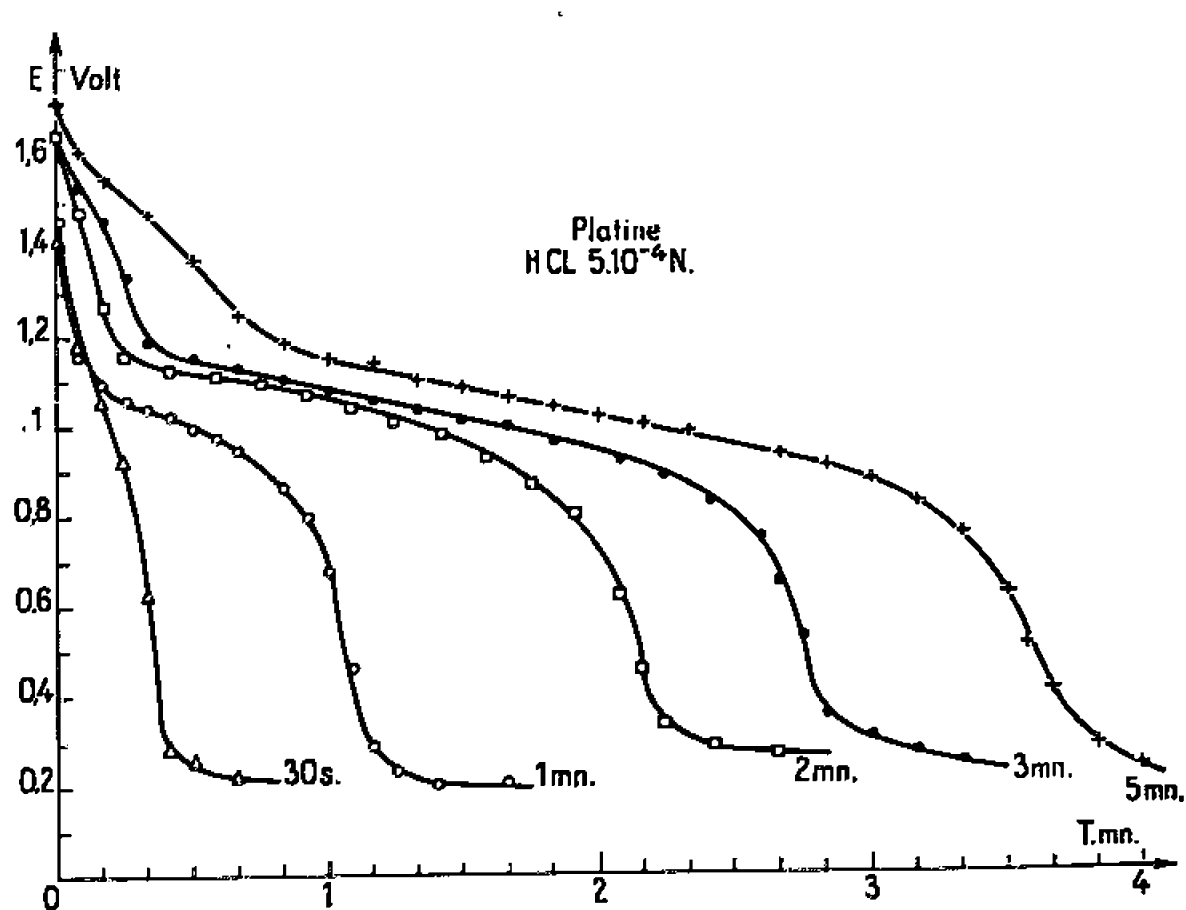
Les électrodes avaient des formes et subissaient des traitements différents suivant le métal étudié :

— les électrodes de platine étaient soit des fils de 1 mm de diamètre, soit des plaques de 0,2 mm d'épaisseur, larges de 8 mm et immergées de 15 mm dans la solution; elles étaient dégazées à 800°C avant chaque mesure;

— les électrodes de nickel avaient la forme de plaques rectangulaires de 8 mm de large, immergées de 15 mm et de 1 mm d'épaisseur. Les défauts de surface ayant une grande influence sur la quantité d'hydrogène occlu, elles étaient soigneusement polies à l'alumine métallographique;

— les électrodes de palladium étaient des fils de 1 mm de diamètre immergés sur 10 mm; elles étaient dégazées par chauffage à 500°C sous vide ( $3 \cdot 10^{-3}$  mm de mercure). Cependant les résultats restent pratiquement inchangés si on laisse la dépolarisation s'effectuer naturellement dans la solution un temps assez long.





a.

b.

Fig. i.



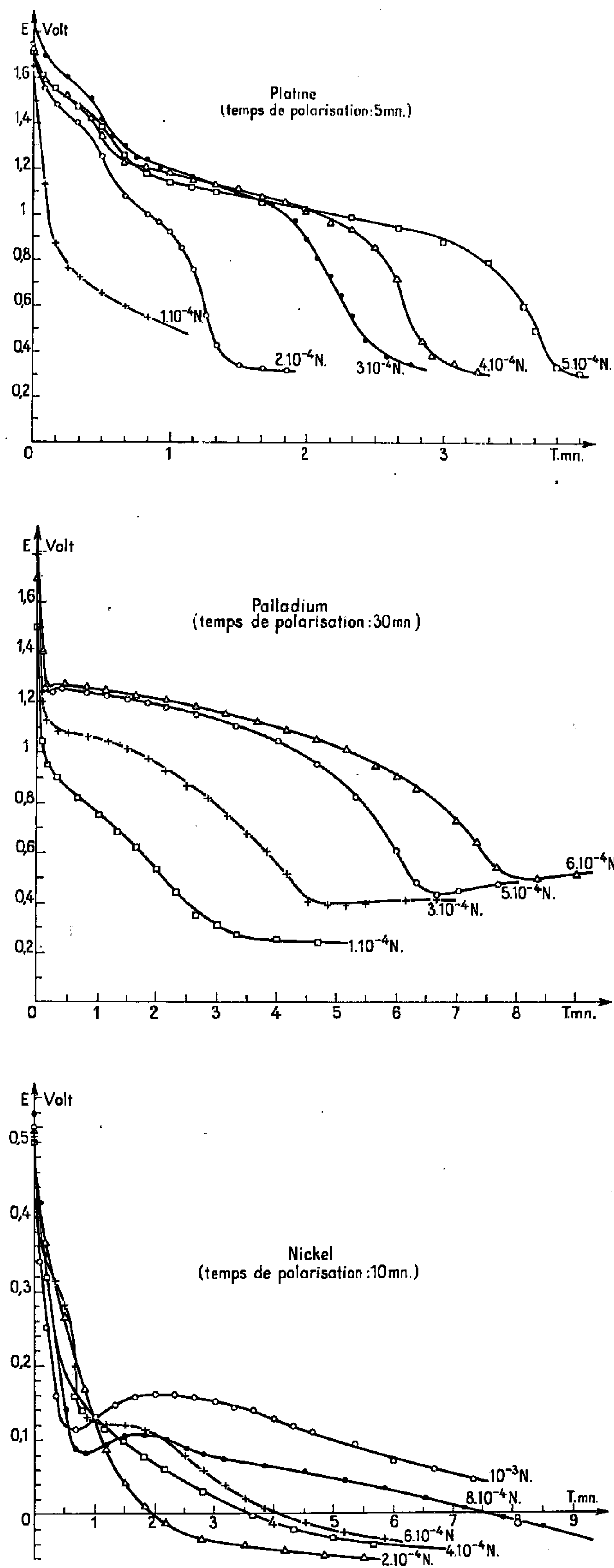


Fig. 2.



Les courbes  $E = f(t)$  ont été relevées pour diverses concentrations de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique et pour différents temps de polarisation. Les principaux résultats sont reproduits sur les réseaux de courbes ci-dessus.

La figure 1 (a) montre pour chaque métal l'évolution du palier en fonction du temps de polarisation, c'est-à-dire, en fait, de la quantité d'électricité polarisante. L'accroissement de celle-ci pourrait également être obtenue par l'augmentation de la tension appliquée aux électrodes lors de leur polarisation, mais il convient d'éviter ce processus qui provoque nécessairement un dégagement gazeux sur les électrodes et perturbe ainsi complètement le phénomène étudié. Une certaine quantité d'électricité polarisante est nécessaire à l'apparition du palier; sa durée augmente ensuite avec elle.

Signalons que la pente des paliers est due principalement à la dépolarisation continue de l'anode. Ce fait a été établi pour le platine en substituant à l'anode, en fin de polarisation, une électrode neuve : la pente du palier devient alors très sensiblement nulle. Les résultats de ce type d'expériences sont malheureusement moins reproductibles.

La figure 1 (b) montre au contraire qu'une augmentation de la quantité d'électricité polarisante ne suffit plus à faire apparaître le palier lorsque la concentration de la solution est trop faible et ceci malgré des temps de polarisation très longs, dépassant parfois une heure.

La figure 2 montre l'évolution du phénomène pour les trois métaux lorsque la concentration de la solution varie de part et d'autre de la zone de transition. De l'examen de ces courbes, on peut conclure que les concentrations critiques d'acide chlorhydrique se situent pour le platine entre 1 et  $2 \cdot 10^{-4}$  N., pour le palladium entre 2 et  $3 \cdot 10^{-4}$  N. et pour le nickel entre 2 et  $4 \cdot 10^{-4}$  N. Les concentrations critiques relatives à ces trois métaux ne semblent pas les mêmes, bien qu'on ne puisse l'affirmer.

Signalons enfin qu'à normalité égale, des résultats tout à fait semblables sont obtenus en solution aqueuse d'acide sulfurique.

Nous avons déjà montré <sup>(1)</sup> que l'existence d'un palier, c'est-à-dire d'un équilibre électrique entre le métal cathodique polarisé par l'hydrogène et la solution acide pouvait s'interpréter en admettant que la couche superficielle d'hydrogène est régénérée au fur et à mesure de sa destruction par diffusion dans la solution lors de la dépolarisation par l'hydrogène occlus dans le métal sous-jacent. Cette hypothèse semble en accord avec celles émises par d'autres auteurs <sup>(2)</sup> concernant le palladium.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> L. H. COLLET et M. C. POMMIER, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1033.

<sup>(2)</sup> Voir D. P. SMITH, *Hydrogen in metals*, University Chicago Press, 1958, p. 145 et suiv.

(Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences,  
38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'impédance de diffusion en basse fréquence.*

Note (\*) de M. DANIEL SCHUHMAN, présentée par M. René Lucas.

La formule classique de l'impédance de diffusion qui prévoit une valeur infinie à fréquence nulle n'est pas valable aux très basses fréquences. L'impédance faradique tend vers une limite égale à la pente de la caractéristique stationnaire tension-courant.

Les premières expériences concernant l'étude des électrodes en courant alternatif [Kohlrausch <sup>(1)</sup>] et le premier essai théorique [Warburg <sup>(2)</sup>] datent de la fin du siècle dernier. Warburg prévoit l'existence d'une impédance due à la diffusion, inversement proportionnelle à la racine carrée de la pulsation  $\omega$  et caractérisée par un déphasage de  $45^\circ$  entre la tension et le courant. En 1947, Randles <sup>(3)</sup> considère l'influence du transfert d'électrons qui se produit toujours à une électrode, tandis qu'en 1951 puis 1952, Gerischer <sup>(4)</sup> envisage le cas d'une électrode sphérique et l'influence d'une réaction précédant le transfert. En 1952, Grahame <sup>(5)</sup> publie sa discussion fondamentale; il introduit la terminologie d'impédance faradique et étudie les variations avec la fréquence pour différents modèles. De nombreux autres ont été introduits depuis en considérant des phénomènes supplémentaires mais celui qui s'applique le plus fréquemment est celui de Randles <sup>(3)</sup> : un transfert d'électron associé à un transport de masse par diffusion. En absence comme en présence de courant continu <sup>(6)</sup>, l'impédance faradique est constituée d'une résistance pure (dite de transfert) en série avec l'impédance de Warburg  $k/\sqrt{j\omega}$ , où  $k$  ne dépend pas de  $\omega$ . Si l'on tient compte des phénomènes supplémentaires, l'impédance associée à la résistance de transfert s'exprime moins simplement mais dans presque tous les cas, l'impédance tend vers l'infini pour une fréquence nulle. Ce fait surprenant est discuté par Grahame <sup>(5)</sup> qui recommande de ne pas confondre fréquence nulle et courant continu; la résistance au courant continu est finie mais serait indéterminée par suite d'une condition limite inconnue imposée à la loi de Fick :  $\partial c/\partial t = D \partial^2 c/\partial x^2$ , si  $c$  est la concentration de la substance considérée,  $D$  son coefficient de diffusion et  $x$  la distance à l'électrode plane. Mais en fait, cette équation n'a pas de solution stationnaire satisfaisant à des conditions aux limites pour la concentration à l'électrode et à l'infini, c'est-à-dire au sein de la solution et Levitch <sup>(7)</sup> a montré que l'équation de Fick n'est pas applicable, qu'il faut tenir compte d'un mode de transport supplémentaire, la convection naturelle ou forcée. On trouve alors que la distribution stationnaire de concentration est approximativement équivalente à celle supposée par Nernst pour une couche de diffusion finie sans convection. D'autre part, Grahame ne peut expliquer pourquoi il faudrait distinguer l'impédance à fréquence nulle et la résis-



tance en continu, si l'on définit l'une comme le rapport des variations alternatives de tension et de courant  $\Delta V/\Delta I$  et l'autre comme la dérivée de la courbe stationnaire tension-courant  $dV/dI$ . On vérifie d'ailleurs facilement que les deux expressions coïncident pour les modèles d'impédance faradique où la diffusion n'intervient pas.

La raison essentielle de ce paradoxe tient dans la différence des hypothèses faites pour le calcul en courant continu et en courant alternatif : la courbe courant-tension se calcule habituellement à partir de l'approximation de Nernst, tandis que l'impédance se calcule avec une condition limite à l'infini. On trouve alors une onde de concentration dont l'amplitude décroît comme  $\exp(-x\sqrt{j\omega/D})/\sqrt{j\omega/D}$ . On conçoit que cette hypothèse soit valable approximativement quand la fréquence est assez élevée pour que l'épaisseur effective de la zone de propagation soit faible devant celle de la couche de diffusion; ceci explique que beaucoup de résultats expérimentaux soient en accord avec la théorie.

Quand la fréquence devient suffisamment faible pour que l'inégalité entre les épaisseurs considérées soit renversée, Rosebrugh et Lash Miller <sup>(8)</sup> supposent qu'il apparaît une distorsion et calculent l'onde de concentration à l'aide d'un développement en série de Fourier valable dans la couche de diffusion. Nous allons voir au contraire qu'on peut définir une impédance faradique à toute fréquence, indépendante du niveau alternatif tant que ce dernier garde une valeur assez faible. L'onde de concentration reste sinusoïdale mais sa distribution aux basses fréquences est différente de celle prévue par l'équation classique.

Traitions à titre d'exemple le cas où l'électrode est le siège d'un transfert d'électrons irréversible :  $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ze^-$ , où  $z$  est la valence de transfert et supposons que la diffusion du produit soit très rapide. Soit  $c$  la concentration de la substance réduite. Symbolisons les valeurs à la surface de l'électrode par l'indice 0 et celles dans le sein de la solution par l'indice  $\infty$ . La densité de courant  $J$  est donnée par l'expression

$$(1) \quad J = c_0 k \exp(bV),$$

où  $k$  ne dépend pas de la tension  $V$  ni de  $c$ .  $b$  est le coefficient de Tafel. On obtient  $c_0$  en déterminant la distribution de concentration à partir de l'équation du transport de masse, où  $\nabla$  désigne le laplacien,

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c - v \text{ grad } c$$

et des conditions aux limites :  $D(\text{grad } c)_0 = J/zF$ ,  $c_\infty = ct$ . La distribution des vitesses  $v$  est donnée par l'équation de continuité et celle de Navier-Stokes. Si l'on superpose à la tension continue une tension alternative de faible amplitude  $\Delta V$ , il apparaît une variation alternative de concentration  $\Delta c$  telle que  $d\Delta c/dt = j\omega \Delta c$ . Quand la fréquence tend vers zéro, la concentration stationnaire  $\bar{c}$  et la concentration non stationnaire  $\bar{c} + \Delta c$



deviennent définies par les mêmes équations. Puisque la variable indépendante est la tension, on a alors pour  $\omega = 0$  :

$$(3) \quad \Delta c = \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial V} \right) \Delta V.$$

Une fois l'expression de  $\Delta c_0$  déterminée, on peut calculer l'impédance faradique par unité d'aire  $\Delta V/\Delta J$  d'après (1) :

$$(4) \quad \Delta J = b \bar{c}_0 k \exp(bV) \Delta V + \Delta c_0 k \exp(bV).$$

D'après (3) et (4), on voit que pour  $\omega = 0$ ,  $\Delta V/\Delta J$  coïncide avec  $dV/dJ$ , autrement dit que l'impédance faradique à fréquence nulle est égale à la dérivée de la caractéristique stationnaire tension-courant.

Ce dernier résultat est très général, il est valable en régime de convection forcée, pour des solutions diluées où les équations hydrodynamiques sont indépendantes de celle du transport de masse, pour des solutions concentrées où ces équations sont couplées <sup>(9)</sup> et de même en régime de convection naturelle. Ce résultat est valable même si l'on tient compte de la compressibilité du liquide. Bien entendu, pour  $\omega$  différent de zéro, il apparaît dans tous les cas un déphasage entre  $\Delta c$  et  $\Delta V$  donc une réactance dans l'impédance faradique. Le calcul complet de l'impédance n'est simple que dans l'approximation de Nernst qui néglige la convection dans une couche de diffusion d'épaisseur limite  $\delta$ . En écrivant (2) avec des variables sans dimension <sup>(7)</sup>, cela revient à éliminer un terme proportionnel au nombre de Prandtl qui est voisin de  $10^3$  dans les solutions usuelles. Ceci constitue une approximation grossière mais cohérente avec celle couramment faite pour le calcul de la caractéristique stationnaire. L'équation (2) conduit alors à l'équation classique  $j\omega \Delta c = D \partial^2 \Delta c / \partial x^2$ . Mais il faut remplacer la condition limite à l'infini, habituellement utilisée, par la suivante :  $\Delta c_{x=\delta} = 0$ . En utilisant la condition limite à l'électrode  $D(\partial c / \partial x)_0 = J/zF$ , on trouve

$$(5) \quad \frac{\Delta c}{\Delta J} = \frac{1}{zFD} \sqrt{\frac{D}{j\omega}} \frac{\text{sh} \left[ \sqrt{\frac{j\omega}{D}} (x - \delta) \right]}{\text{ch} \left[ \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \delta \right]}.$$

En substituant dans (4)  $\Delta c_0$  et la valeur de  $c_0$  déduite de l'expression de Nernst :

$$(6) \quad J = \frac{D(c_\infty - c_0)}{\delta},$$

on vérifie facilement que l'impédance à fréquence nulle est identique à  $dV/dI$ , calculé à partir de (6) et (1). L'impédance de diffusion réduite, c'est-à-dire divisée par sa valeur à fréquence nulle s'écrit en fonction de la fréquence réduite  $u = \omega \delta^2 / D$  :

$$(7) \quad Z_{\text{red}} = \frac{\text{th}(\sqrt{j u})}{\sqrt{j u}}.$$



Or les propriétés géométriques des diagrammes qui représentent diverses fonctions  $Z(j\omega)$  dans le plan complexe permettent de distinguer facilement ces fonctions. Ceci est très utile dans l'étude des impédances faradiques qui peuvent admettre des expressions très différentes suivant le processus déterminant <sup>(10)</sup>. En haute fréquence, le diagramme est assimilable à un segment de droite incliné à  $45^\circ$  sur les axes et (7) diffère peu de l'expression classique. En basse fréquence (7) conduit par contre à une allure très différente : on vérifie que le diagramme s'incurve et tend vers l'axe réel pour une fréquence nulle.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) F. KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.*, 148, 1893, p. 1473.

(2) W. WARBURG, *Wied. Ann.*, 67, 1899, p. 483; *Ann. Physik*, 6, 1901, p. 125.

(3) J. E. B. RANGLES, *Disc. Faraday Soc.*, 1, 1947, p. 11.

(4) H. GERISCHER, *Z. Phys. Chem.*, 198, 1951, p. 286; 201, 1952, p. 55.

(5) D. C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 370 C.

(6) H. GERISCHER, *Z. Phys. Chem.*, 1, 1954, p. 278.

(7) V. G. LEVICH, *Physicochemical Hydrodynamics* (trad. du russe), Prentice Hall, 1962.

(8) R. ROSEBRUGH et W. LASH MILLER, *J. Phys. Chem.*, 14, 1910, p. 816.

(9) M. DAGUENET et D. SCHUHMANN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2811 et 4731.

(10) D. SCHUHMANN, *Thèse Docteur ès sciences physiques*, Paris, 1964 (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, 1965, NT 145).

(Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



MÉTALLURGIE. — *Influence d'un traitement thermique de régénération sur le comportement à la corrosion sous tension en présence d'hydrogène d'un acier présentant la fragilité de revenu.* Note (\*) de M. UBIRAJARA QUARANTA CABRAL, présentée par M. Georges Chaudron.

Un traitement thermique de régénération a été effectué sur un acier au nickel-chrome présentant la fragilité de revenu. Un tel traitement a entraîné une très nette amélioration de la tenue du métal à la corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons montré que les résultats d'essais de corrosion sous tension en présence d'hydrogène étaient particulièrement sensibles aux modifications structurales apportées à l'acier par un revenu de fragilisation.

La fragilité de revenu est un phénomène réversible. Un chauffage de l'acier, préalablement fragilisé au cours d'un traitement antérieur, dans un domaine de températures suffisamment élevées (600°C environ) suivi d'un refroidissement rapide, suffit à supprimer cette fragilité. Du point de vue des caractéristiques mécaniques, le traitement thermique de régénération se traduit par un retour aux valeurs de la résilience avant fragilisation [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>]. Il nous a donc paru intéressant de vérifier si ce traitement conduisait également à une amélioration de la tenue du métal à la corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

Les essais ont été réalisés avec un acier nickel-chrome dont la composition est donnée dans le tableau I.

TABLEAU I.

C.	Ni.	Cr.	S.	Mn.	P.	Mo.	Cu.	As.	Sn.	N.
0,30	2,95	0,61	0,006	0,28	0,011	<0,10	0,11	0,080	0,020	0,0065

Les traitements thermiques étudiés comprennent une austénitisation à 850 ou 1100°C, suivie d'une trempe à l'huile, conduisant à une structure entièrement martensitique, et des différents revenus. Les deux températures d'austénitisation adoptées ont été choisies afin de tenir compte de l'influence de la grosseur de grain sur le phénomène de fragilité de revenu et de régénération. Le tableau II résume les traitements effectués et donne les caractéristiques mécaniques des différentes structures obtenues.

Pour les deux groupes de traitements thermiques, on constate que les caractéristiques de traction et de dureté restent sensiblement constantes. Par contre, les essais de résilience montrent que le métal est fragilisé par un revenu de 48 h à 500°C faisant suite au premier revenu de 2 h à 625°C (traitement A 13 et B 13). (Il est à noter que le grossissement du grain austénitique conduit à une fragilité plus grande du métal pour le revenu à 500°C.)



Enfin, après un troisième revenu de 2 h à la température de 625°C suivi d'un refroidissement rapide, il y a régénération et l'acier retrouve sa ductilité première (A 13 R-B 13 R).

Les essais de corrosion sous tension ont été réalisés avec des éprouvettes cylindriques immergées dans une solution d'acide sulfurique décinormale

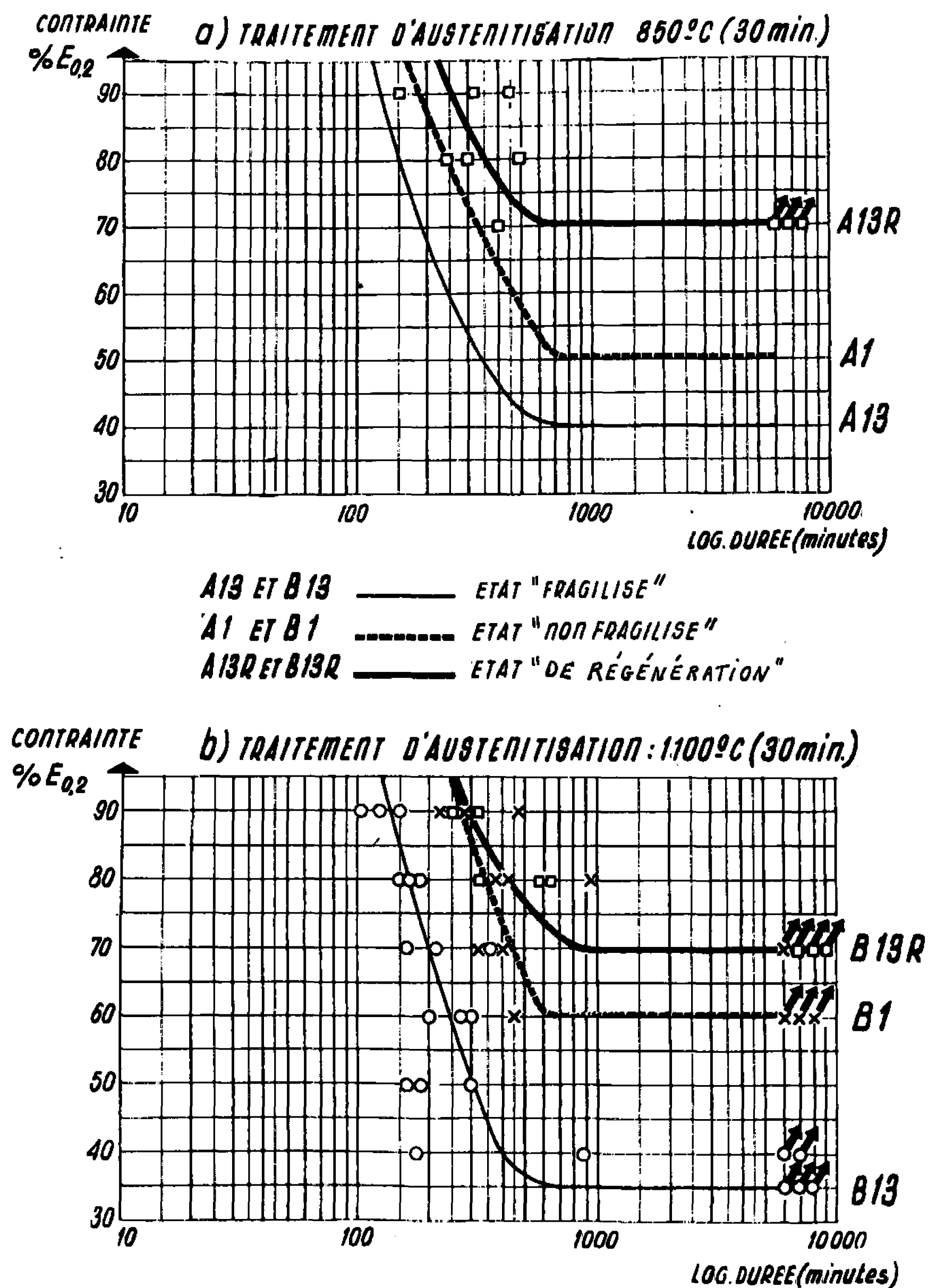


Fig. 1. — Essais de corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

contenant 5 mg/l d'anhydride arsénieux. Les éprouvettes ont été polarisées cathodiquement sous une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> assurant le dégagement d'hydrogène à la surface du métal.

Les résultats obtenus sont représentés par deux diagrammes sur lesquels on a porté en ordonnée les contraintes appliquées, exprimées en pourcen-



tage de la valeur de la limite d'élasticité, et en abscisse le logarithme de la durée de vie (*fig. 1*).

Malgré une certaine dispersion, on constate que les courbes relatives aux traitements A 13 R et B 13 R se situent très au-dessus de celles de l'état « fragilisé ». Il paraît intéressant de souligner que ce traitement thermique de régénération de 2 h à 625°C qui, du point de vue des caractéristiques mécaniques permet seulement de retrouver les valeurs de l'état « non fragilisé », conduit à une nette amélioration des résultats en corrosion sous tension.

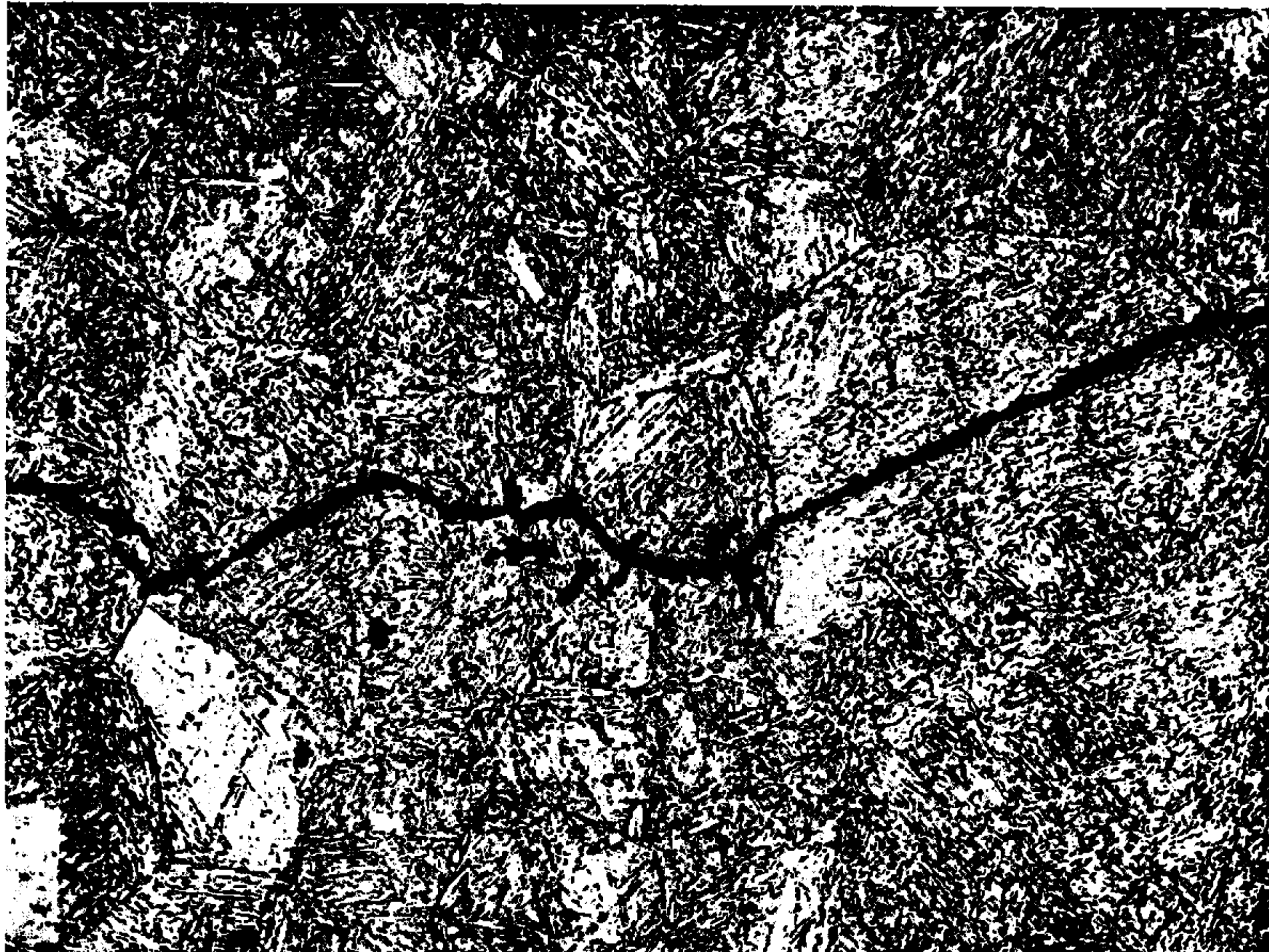


Fig. 2. — Aspect micrographique d'éprouvette ayant subi le traitement de régénération après rupture par corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

Fissuration transgranulaire prédominante. (Attaque au réactif de Jacquet à chaud, 8 mn, suivie d'un léger polissage.) ( $G \times 200$ .)

Les observations micrographiques et microfractographiques montrent que pour le métal à l'état « fragilisé », la fissuration par corrosion sous tension est intergranulaire <sup>(1)</sup>. Pour les éprouvettes ayant subi le traitement thermique de régénération (traitement A 13 R et B 13 R), de même que pour celles se trouvant dans l'état « non fragilisé » (traitement A 1 et B 1), la fissuration est principalement transgranulaire (*fig. 2*).

Ainsi, le maintien à 625°C par le mécanisme de diffusion qu'il impose, supprime la fragilité des joints de grains mais, de plus, tend à donner une structure thermodynamiquement plus stable <sup>(5)</sup>, favorable à une bonne tenue à la corrosion sous tension en présence d'hydrogène [<sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>].



TABLEAU II.

Repères.	Traitements thermiques.	R (hbar).	E <sub>0,2</sub> % (hbar).	A (%).	Σ.	Δ Vickers.	T <sub>k</sub> (*) (10 daJ/cm <sup>2</sup> ). (°C).
A 1.....	850°C, 30 mn. ref. huile + 625°C 2 h ref. huile	86	73	22	68	276	—92
A 13.....	Traitement A 1 + 500°C 48 h ref. huile	87	74	22	71	271	—55
A 13 R...	Traitement A 13 + 625°C 2 h ref. huile	84	72	22	72	269	—97
B 1.....	1100°C, 30 mn ref. huile + 625°C 2 h ref. huile	90	78	20	68	283	—92
B 13.....	Traitement B 1 + 500°C 48 h ref. huile	90	78	20	67	280	—36
B 13 R...	Traitement B 13 + 625°C 2 h ref. huile	89	73	22	70	266	—97

(\*) T<sub>k</sub> (10 daJ/cm<sup>2</sup>) : température de transition de la résilience Charpy V au niveau 10 daJ/cm<sup>2</sup>.

Nous avons pu vérifier cette interprétation en effectuant des essais de corrosion après différents maintiens à la température de 625°C.

*En conclusion*, non seulement la fragilité de revenu mais aussi la réversibilité de ce phénomène, révélées par l'évolution de la résilience, peuvent être mises en évidence, de manière très sensible, par des essais de corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) U. QUARANTA CABRAL, A. HACHE et A. CONSTANT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6887.

(<sup>2</sup>) H. JOLIVET et G. VIDAL, *Rev. Met.*, 41, 1944, p. 378 et 403.

(<sup>3</sup>) J. M. VIALLE, *Métaux, Corrosion Industries*, juillet-août 1952, p. 281.

(<sup>4</sup>) V. KRAUS, *Harterei Technische Mitteilungen*, 19, 1964, p. 1-10.

(<sup>5</sup>) M. CUNHA BELO, J. MONTUELLE et G. CHAUDRON, 8<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, Saclay, juin 1964.

(<sup>6</sup>) E. HERZOG, *Corrosion et Anticorrosion*, janvier-février, mars-avril, mai-juin 1954.

(<sup>7</sup>) P. G. BASTIEN, *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture* (Symposium), Rhodin, 1959, p. 311.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie,  
185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Structure des sulfates monohydratés, monocliniques, des métaux de transition*,  $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  et  $\text{Zn}$ ). Note (\*) de Mme YVETTE LE FUR, MM. JEAN COING-BOYAT et GÉRARD BASSI, transmise par M. Louis Néel.

Les paramètres de position des sulfates monohydratés de Mn, Fe-II, Ni et Zn ont été affinés en partant de ceux de  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  isotype. Les positions occupées du groupe d'espace  $\text{C}_{2/c}$  et les paramètres des atomes dans les cinq sulfates sont : M en  $4e$  :  $\pm (1/4, 1/4, 0) + (1/2, 1/2, 0)$ ; S en  $4e$ , avec  $y \simeq 0,095$ ;  $\text{O}_{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})$  en  $4e$ , avec  $y \simeq 0,61$ ;  $\text{O}_1$  en  $8f$ , avec  $x \simeq 0,19$ ,  $y \simeq -0,02$ ,  $z \simeq 0,35$ ;  $\text{O}_2$  en  $8f$ , avec  $x \simeq 0,02$ ,  $y \simeq 0,20$ ,  $z \simeq 0,10$ . La coordinence des atomes M ( $2\text{O}_1$ ,  $2\text{O}_2$  et  $2\text{O}_{\text{IV}}$ ) est octaédrique.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons déterminé la structure de  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et admis, à la suite d'Hammel <sup>(2)</sup> et de Pistorius <sup>(3)</sup>, que les autres sulfates monohydratés de la série magnésienne ont des structures du même type.

Nous avons ensuite confirmé l'isotypie des sulfates monohydratés de Mg, Mn-II, Fe-II, Ni et Zn <sup>(4)</sup> avec  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; ces six composés appartiennent au groupe d'espace monoclinique  $\text{C}_{2/c} - (\text{C}_{2h}^6)$ ; leurs paramètres de réseau (cf. tableau I) sont voisins;  $Z = 4$ . Nous avons aussi montré <sup>(4)</sup> que, par contre,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  appartient au système triclinique <sup>(5)</sup>.

TABLEAU I.

*Paramètres de réseau des sulfates  $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 4$ ).*

	$a$ (Å).	$b$ (Å).	$c$ (Å).	$\beta$ .	$U$ (Å <sup>3</sup> ).	$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> ).
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	$6,827 \pm 7$	$7,595 \pm 4$	$7,400 \pm 8$	$116^\circ 53,5' \pm 5'$	$342,2 \pm 1,1$	$3,35 \pm 1$
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>(1)</sup> . . .	$6,963 \pm 7$	$7,580 \pm 5$	$7,470 \pm 8$	$116^\circ 21,5' \pm 3'$	$353,3 \pm 1$	$3,252 \pm 9$
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	$6,930 \pm 10$	$7,584 \pm 10$	$7,503 \pm 10$	$116^\circ 14' \pm 7'$	$353,8 \pm 1,6$	$3,368 \pm 13$
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>(4)</sup> . . .	$7,075 \pm 7$	$7,541 \pm 6$	$7,600 \pm 7$	$116^\circ 11,5' \pm 5'$	$363,9 \pm 1,1$	$3,10 \pm 1$
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	$7,124 \pm 6$	$7,663 \pm 4$	$7,764 \pm 7$	$115^\circ 51' \pm 7'$	$381,4 \pm 1,2$	$2,942 \pm 9$

L'objet de la présente Note est de préciser les structures des sulfates monohydratés de Mn, Fe, Co, Ni et Zn <sup>(6)</sup>, au moyen d'affinements des paramètres de position de leurs atomes, à partir de valeurs initiales relatives à  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Les préparations de ces sulfates ont déjà été décrites <sup>(4)</sup>.

Les diffractogrammes de poudre de ces composés ont été faits à la radiation  $\text{K}_\alpha$  du cobalt, filtrée par du fer, sauf dans le cas de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{K}_\alpha$  du fer). Les intensités observées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation (le facteur d'absorption est constant). Les intensités  $pF_0^2$  des raies non résolues ont été obtenues en partageant l'intensité nette totale dans le rapport des intensités calculées initiales,  $pF_c^2$ .



Lors du calcul des intensités théoriques,  $pF_c^2$  (<sup>1</sup>), nous avons considéré la molécule d'eau comme un ion  $O_w^-$  (les positions des atomes H n'étaient pas connues).

Les affinements des paramètres de position ont été effectués sur une machine à calculer I. B. M. 7044 par un programme général écrit en langage symbolique Algol. Dans chaque cas, quatre itérations ont suffi. Les valeurs

TABLEAU II.

*Paramètres de position des atomes des sulfates  $MSO_4 \cdot H_2O$  (groupe C 2/c).*

M.	$y(S)$ .	$y(O_w)$ .	$x(O_1)$ .	$y(O_1)$ .	$z(O_1)$ .	$x(O_2)$ .	$y(O_2)$ .	$z(O_2)$ .	R (%)
(Co) <sub>0</sub> ...	0,093	0,615	0,191	—0,016	0,353	0,023	0,202	0,104	—
Ni.....	0,096±6	0,636±9	0,200±9	—0,016±8	0,354±9	0,012±8	0,201±7	0,094±8	13,2
Co.....	0,094±3	0,613±3	0,191±4	—0,017±3	0,348±4	0,024±3	0,206±4	0,105±3	4,8
Zn.....	0,096±4	0,620±8	0,187±8	—0,014±6	0,341±8	0,020±4	0,202±5	0,101±3	6,2
Fe.....	0,096±3	0,612±11	0,193±4	—0,010±4	0,353±5	0,020±4	0,201±4	0,098±4	7,7
Mn.....	0,100±6	0,604±9	0,191±9	—0,012±7	0,342±9	0,025±6	0,203±8	0,111±8	11,1
Posit...	4e (2)	4e (2)	—	8f (1)	—	—	8f (1)	—	—

R, facteur de confiance;  $R = \Sigma |pF_0^2 - pF_c^2| / \Sigma pF_0^2$ ; (Co)<sub>0</sub>, valeurs initiales communes.

Les écarts indiqués sont doubles de l'écart « standard » et correspondent à une probabilité de 95 % pour que la valeur vraie soit comprise dans l'intervalle ainsi défini.

finales sont indiquées dans le tableau II. Les paramètres homologues des cinq sulfates sont très voisins. L'isotypie de ces composés est donc très marquée.

Les distances interatomiques (*cf.* tableau III) dans les anions tétraédriques  $SO_4^-$  paraissent un peu faibles; la moyenne des distances S-O observées jusqu'alors est, en effet, de 1,49 Å (<sup>8</sup>). Les distances M- $O_w$  sont notablement plus grandes que les distances M- $O_1$  et M- $O_2$ , sauf dans  $NiSO_4 \cdot H_2O$  où elles sont peu précises; cela s'explique si les liaisons M- $O_w$  sont du type ion-dipole et les liaisons M-O du type ionique, donc plus fortes.

*Description de la structure dans le cas de  $CoSO_4 \cdot H_2O$  (cf. fig.).* — Les quatre anions oxygène proches voisins d'un cation  $Co^{++}$  forment un parallélogramme peu différent d'un carré; en effet, l'angle ( $O_1-O_2-O'_1$ ) est de 89°

TABLEAU III.

*Distances interatomiques (en Å) dans les sulfates  $MSO_4 \cdot H_2O$ .*

M.....	Ni.	Co.	Zn.	Fe.	Mn.	M.....	Ni.	Co.	Zn.	Fe.	Mn.
<i>Tétraèdres.</i>						<i>Octaèdres.</i>					
S-2 $O_1$ .....	1,50	1,47	1,46	1,51	1,50	M-2 $O_1$ .....	2,02	2,04	2,05	2,03	2,13
S-2 $O_2$ .....	1,44	1,44	1,43	1,47	1,41	M-2 $O_2$ .....	2,07	2,07	2,08	2,10	2,15
$O_1-O'_1$ .....	2,45	2,40	2,33	2,50	2,47	M-2 $O_w$ .....	2,06	2,17	2,15	2,20	2,25
$O_2-O'_2$ .....	2,38	2,34	2,38	2,44	2,34	$O_1-O_2$ (2 ×)...	2,81	2,80	2,83	2,83	2,89
$O_1-O_2$ (2 ×)...	2,43	2,37	2,36	2,43	2,34	$O_1-O'_2$ (2 ×)...	2,98	3,01	3,01	3,01	3,17
$O'_1-O'_2$ (2 ×)...	2,35	2,38	2,37	2,39	2,39	$O_w-O'_1$ (2 ×)...	2,86	2,90	2,97	2,92	3,06
						$O_w-O_1$ (2 ×)...	2,91	3,05	2,98	3,07	3,15
$O_w$ -2 $O_1$ .....	2,75	2,75	2,76	2,77	2,75	$O_w-O'_2$ (2 ×)...	2,79	2,92	2,91	2,94	3,06
$O_w$ -2 M.....	2,06	2,17	2,15	2,20	2,25	$O_w-O_2$ (2 ×)...	3,04	3,07	3,07	3,14	3,15

(2 ×) signifie que la distance indiquée se rencontre deux fois dans le polyèdre.







en effet, si les deux atomes  $O_1$  d'un tétraèdre  $SO_4$  appartiennent à deux octaèdres d'une même chaîne, par contre, les deux  $O_2$  appartiennent à deux autres chaînes; chaque  $SO_4$  relie donc trois chaînes.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) J. COING-BOYAT et G. BASSI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1482.

(<sup>2</sup>) F. HAMMEL, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2147; *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 247.

(<sup>3</sup>) C. W. F. T. PISTORIUS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1960, p. 226; *Bull. Soc. Chim. Belges*, 69, 1960, p. 570; *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 303 et *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 534.

(<sup>4</sup>) Y. LE FUR, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1964.

(<sup>5</sup>) Les paramètres du réseau triclinique de  $CuSO_4 \cdot H_2O$  sont :  $a = 5,170$ ,  $b = 5,038$ ,  $c = 7,578$  Å,  $\alpha = 108^\circ 22'$ ,  $\beta = 108^\circ 36'$ ,  $\gamma = 90^\circ 56'$  ( $Z = 2$ ).

(<sup>6</sup>) Le diffractogramme de  $MgSO_4 \cdot H_2O$  ne se prêtait pas à une bonne mesure des intensités des raies en raison de nombreux empiètements dus à un mauvais état de cristallisation (<sup>4</sup>). Ce sulfate a, d'ailleurs, été étudié par J. Léonhardt et R. Weiss (*Naturw.*, 44, 1957, p. 338).

(<sup>7</sup>) Bases du calcul des intensités  $pF_c^2$  : les paramètres positionnels initiaux sont ceux des atomes de  $CoSO_4 \cdot H_2O$  obtenus lors d'un affinement postérieur à notre Note (<sup>1</sup>). — Facteurs de diffusion :  $f_0(M^{++})$  : moyennes entre les deux séries de valeurs indiquées dans les tables (<sup>8</sup>);  $f_0(S^{2+})$  déduits de  $f_0(S)$  (<sup>8</sup>); pour  $O_1$  et  $O_2$  : valeurs de  $f_0(O^-)$  (<sup>8</sup>); pour  $O_w$  : moyennes entre deux séries de valeurs de  $f_0(O^-)$  calculées par T. Suzuki (*Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 279). Parties réelles des facteurs de Hönl :  $\Delta f'(S) = +0,33$  (<sup>9</sup>); pour  $O_1$ ,  $O_2$  et  $O_w$ ,  $\Delta f'(O) = +0,06$  (<sup>9</sup>); pour les cations  $M^{++}$  :  $\Delta f'(Mn) = -3,88$ ,  $\Delta f'(Fe) = -3,6$ ,  $\Delta f'(Co) = -2,4$ ,  $\Delta f'(Ni) = -1,70$  (<sup>9</sup>),  $\Delta f'(Zn) = -1,23$  (<sup>9</sup>). Les facteurs de température isotropes  $B$  de tous les atomes ont été initialement pris égaux à 1. Les valeurs obtenues sont peu précises; par exemple, pour  $MnSO_4 \cdot H_2O$ ,  $B(Mn) = 0,08 \pm 1,02$ ;  $B(S) = 0,31 \pm 1,34$ ;  $B(O_w) = 0,85 \pm 2,12$ ;  $B(O_1) = 1,17 \pm 1,53$ ;  $B(O_2) = 1,55 \pm 1,96$  Å<sup>2</sup>.

(<sup>8</sup>) *International Tables for X-ray Crystallography*, III, Kynoch Press, Birmingham.

(<sup>9</sup>) M. J. COOPER, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1067.

(<sup>10</sup>) Les atomes H de la maille doivent être en position  $8f$  du groupe  $C2/e$ . Les deux atomes H et H' d'une molécule  $H_2O$  ne résident pas dans le plan  $O_1-O_w-O'_1$  car celui-ci fait un angle d'environ  $104^\circ$  avec le plan  $Co-O_w-Co'$  et la répulsion électrostatique entre cations  $Co^{++}$  et protons  $H^+$  tend à rendre le plan  $H-O_w-H'$  perpendiculaire au plan  $Co-O_w-Co'$ . Par contre, les liaisons hydrogène tendent à rapprocher le plan  $H-O_w-H'$  du plan  $O_1-O_w-O'_1$ . L'angle des plans  $H-O_w-H'$  et  $Co-O_w-Co'$ , qui résulte d'un équilibre entre ces deux effets, doit être de l'ordre de  $97^\circ$ . Par ailleurs, les distances  $O_w-H$  sont, en moyenne, de 0,97 Å dans  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$  (<sup>11</sup>), où l'angle moyen  $H-O_w-H'$  est de  $109^\circ,5$ . Nous proposons un emplacement des atomes H basé sur ces valeurs; les paramètres sont alors :  $x = 0,085$ ;  $y = 0,539$ ;  $z = 0,206$ .

(<sup>11</sup>) W. H. BAUR, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 863.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,  
C. N. R. S., B. P. n° 319, Grenoble, Isère.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Remarques sur les différentes transformations cristallines présentées à haute température par les sesquioxydes des terres rares.*  
Note (\*) de MM. MARC FOËX et JEAN-PIERRE TRAVERSE, présentée par M. Georges Chaudron.

On essaie de définir les domaines d'existence des différentes formes cristallines des sesquioxydes des terres rares anciennement connues et récemment mises en évidence. Le cas de la transformation cristalline monoclinique B-cubique C est plus spécialement examiné.

Les recherches antérieures concernant le polymorphisme des sesquioxydes des terres rares avaient montré l'existence de trois formes allotropiques de ces oxydes : A, hexagonale; B, monoclinique; C, cubique. On a représenté (*fig. 1*) les domaines de stabilité de ces espèces cristallines, d'après les indications fournies à ce sujet par Warshaw et Roy (<sup>1</sup>).

Des études plus récentes, réalisées par analyse thermique et par diffraction de rayons X à haute température [(<sup>2</sup>) à (<sup>5</sup>)] nous ont permis de mettre en évidence différentes transformations cristallines nouvelles de ces oxydes. Il s'agit tout d'abord d'une forme hexagonale H, stable dans un certain intervalle de température, au-dessus de 2 000°C, pour les divers sesquioxydes de la série, à l'exception du dernier  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , et peut-être de l'avant-dernier  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  dont le cas n'a pas été complètement élucidé. On note également l'existence d'une forme X, dont la structure n'a pu encore être entièrement identifiée, et dont le domaine de stabilité se trouve au voisinage du point de fusion, dans le cas des premiers oxydes de la série ( $\text{La}_2\text{O}_3$  à  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  inclus). En outre, on a pu mettre en évidence, vers 2 200°C, la forme B monoclinique de l'oxyde d'holmium, non encore identifiée dans ces conditions.

L'ensemble des résultats obtenus par analyse thermique, au-dessus de 1800°C, permet de définir les domaines de stabilité de cinq formes cristallines différentes : d'une part les formes classiques, hexagonale A, monoclinique B et cubique C, et, d'autre part, la forme hexagonale H et la forme X, stables seulement à haute température (*fig. 2*). Les courbes séparant les domaines A, B et C, sont fortement inclinées, les températures de transition variant très vite d'un élément à l'autre. Au contraire, les courbes limitant les domaines de stabilité de H et de X, présentent une inclinaison moyenne dans le même sens beaucoup plus faible, avec cependant une sensible augmentation à la fin de chaque série. Le sesquioxyde d'yttrium a du point de vue des transformations cristallines un comportement assez analogue à celui de l'oxyde d'erbium.

La vitesse de la transformation monoclinique-cubique B→C croît très rapidement lorsqu'on avance dans la série depuis l'oxyde de samarium jusqu'à l'oxyde d'holmium, en même temps que la température de trans-



formation correspondante augmente (fig. 1 et 2). Le passage de la forme B à la forme C, pratiquement impossible par simple recuit dans le cas de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , est si rapide dans celui de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , qu'il n'est pratiquement pas possible de conserver la forme monoclinique à la température ambiante, même au prix d'une trempe énergique. Le tableau I, donne les

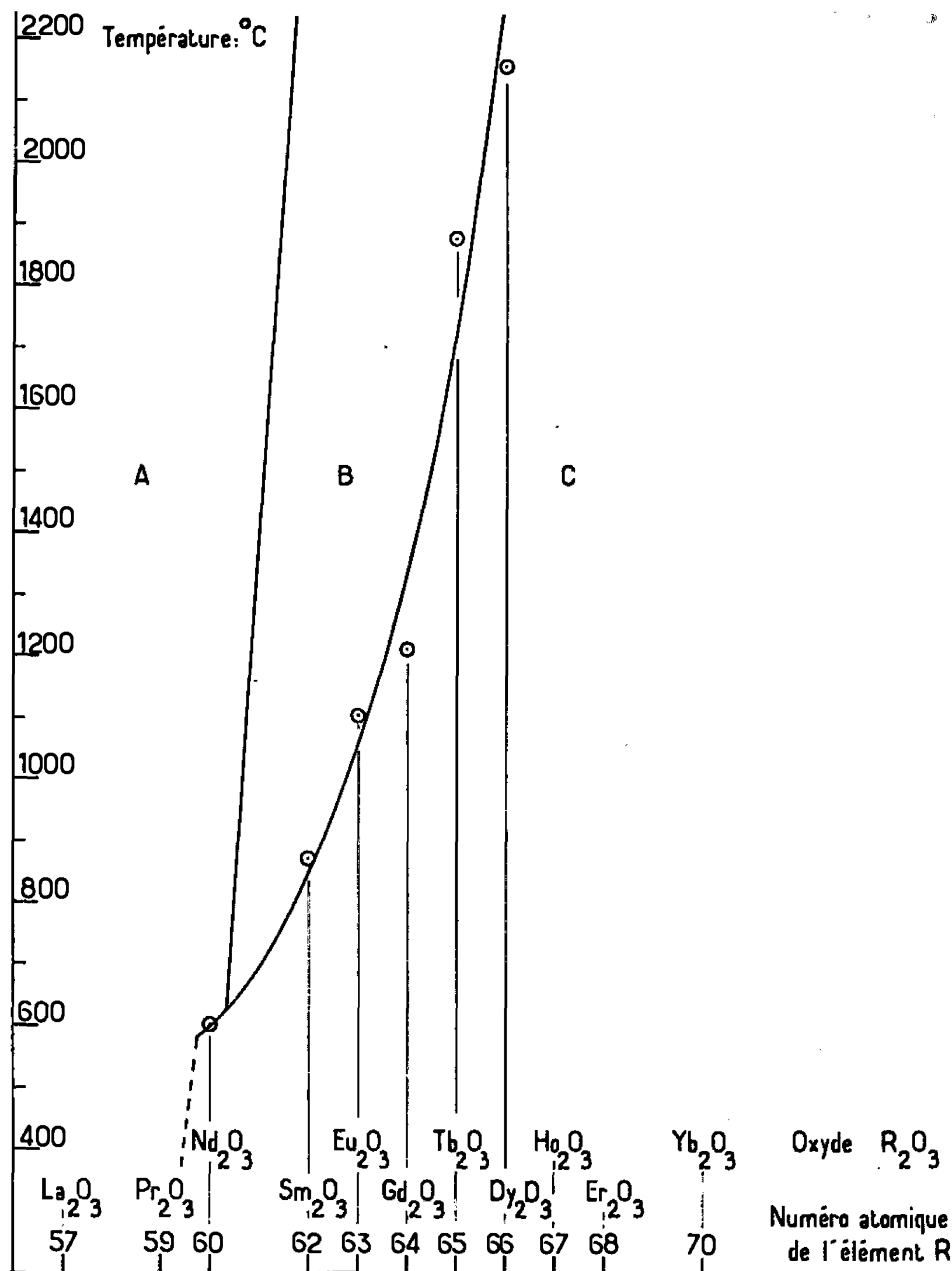


Fig. 1. — Domaines d'existence des formes A, B et C des sesquioxides des terres rares [d'après Warshaw et Roy (1)].

structures des oxydes compris entre  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  après divers traitements thermiques, ainsi que les températures des transformations  $B \rightarrow C$  observées. Il est à noter que ces dernières valeurs, assez cohérentes entre elles, sont sensiblement inférieures à celles indiquées par Warshaw et Roy(1).

Par suite des changements de volume importants, qui l'accompagnent, la transformation  $B \rightarrow C$  est susceptible de provoquer la destruction des cristaux d'oxydes de terres rares qui apparaissent ainsi laiteux. Dans le cas du sesquioxyde de dysprosium on observe même l'éclatement des



pièces céramiques formées avec cet oxyde. Ce phénomène est surtout net au cours du refroidissement par suite de l'augmentation de volume, lors du passage de la forme B de densité élevée à la forme C de faible densité. Les céramiques d'oxyde d'holmium souffrent moins, la température de transformation plus élevée permettant aux réarrangements cristallins

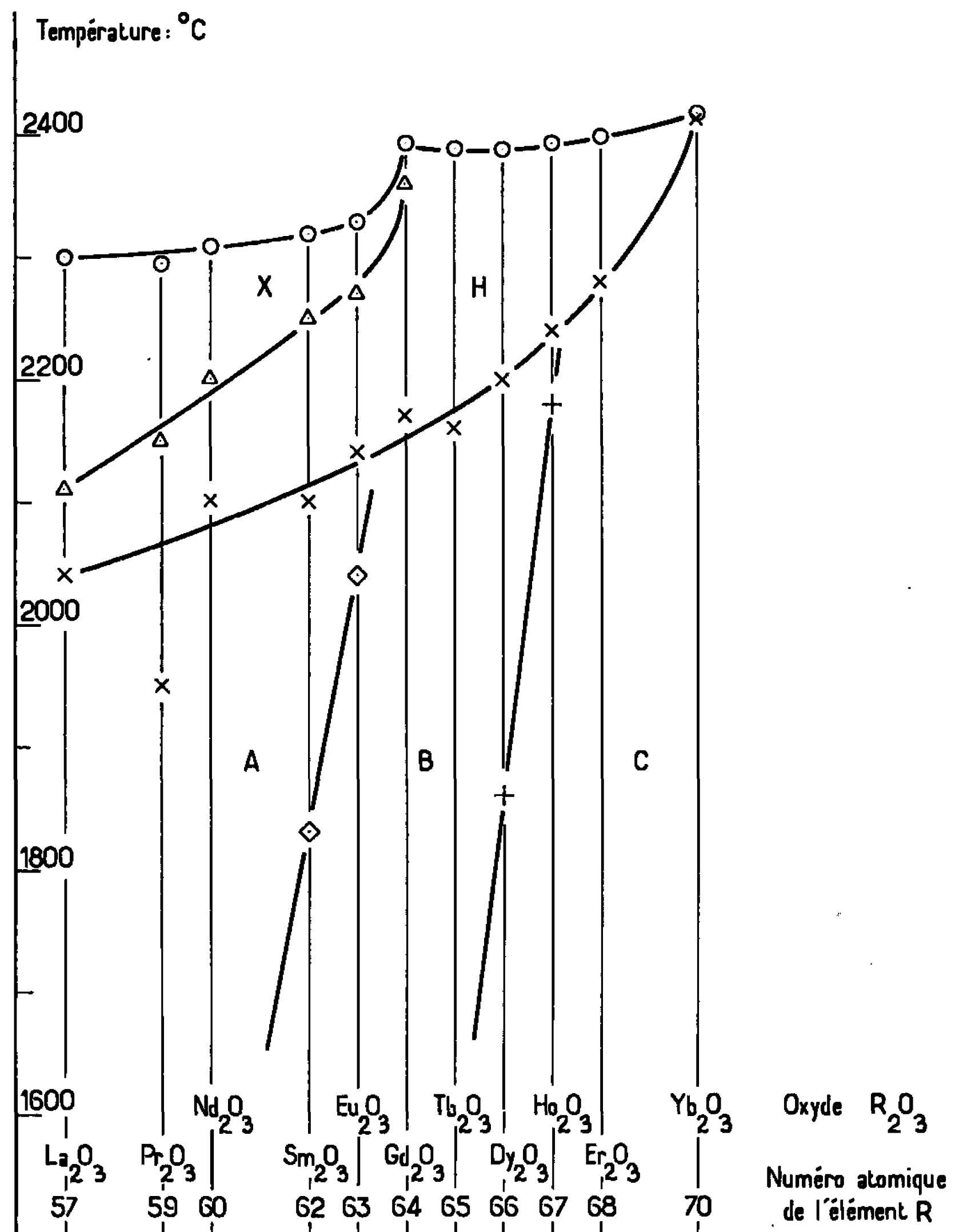


Fig. 2. — Points de solidification (○) et points de transformations (×, △, □, +) des sesquioxides des terres rares  $R_2O_3$  en fonction du numéro atomique de l'élément R correspondant.

de s'effectuer plus facilement. Il en est de même dans le cas de  $Tb_2O_3$ , probablement par suite d'une plus grande lenteur de la transition. Les autres types de transformation ne provoquent pas de phénomènes correspondants à ceux mentionnés ci-dessus pour le passage B→C.

Stecura et Campbell [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)] ont étudié la nature des transformations C→A et C→B des sesquioxides des terres rares. Ces transformations qui s'effectuent avec des changements de volume importants, de l'ordre de 10 %, correspondent à des modifications considérables de l'état cris-



tallin. En effet, le nombre de coordination des ions des terres rares passe de 6 dans la forme cubique à 7 dans les formes hexagonale ou monoclinique. Ces transformations s'étalent sur un large domaine de température et nécessitent une énergie d'activation élevée.

TABLEAU I.

*Température de transformation B → C  
observée pour les différents sesquioxides de terres rares compris entre  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .  
Structure des mêmes oxydes après fusion au four solaire de masses de 1 g refroidies  
à l'air ou trempées à l'eau.*

Oxyde considéré.	Température de transformation B → C		Structure des produits après fusion au four solaire.	
	Analyse thermique.	Rayons X.	Refroidi à l'air.	Trempés à l'eau.
$\text{Sm}_2\text{O}_3 \dots$	N'a pu être mise en évidence		B	B
$\text{Eu}_2\text{O}_3 \dots$	» »	» »	B	B
$\text{Gd}_2\text{O}_3 \dots$	—	900°C [recuit prolongé (*)]	B	B
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \dots$	—	1 400°C	C + un peu de B	B + C
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \dots$	1 860°C	1 900 »	C	B + un peu de C
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \dots$	2 180 »	2 200 »	C	C

L'étude de la transformation A → B de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  par analyse thermique et par rayons X, vers 1800°C, a également montré la grande rapidité de ce phénomène.

Enfin il convient de noter l'influence possible de l'atmosphère et de la non-stœchiométrie sur les transformations cristallines des oxydes de terres rares, ainsi que l'ont montré Boganov et Rudenko (\*), dans le cas particulier de la transition C → B de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . La nature de l'atmosphère ne semble cependant pas affecter d'une façon fondamentale les phénomènes étudiés ici. Les températures de transformations observées sont en effet du même ordre en atmosphère oxydante (air), lors des études d'analyse thermique, qu'en milieu neutre (hélium) ou réducteur (hydrogène) lorsqu'on procède aux examens par rayons X. Seuls l'oxyde d'euporium, très réductible, et l'oxyde d'ytterbium, qui l'est à un degré moindre, n'ont pu être étudiés sous hydrogène.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

(1) I. WARSHAW et R. ROY, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.

(2) M. FOËX, J. P. TRAVERSE et J. P. COUTURES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3670.

(3) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 149.

(4) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2490.

(5) M. FOËX, J. P. TRAVERSE et J. COUTURES, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5497.

(6) S. STECURA et W. J. CAMPBELL, U. S. Bur. Mines, Report of Investigations, 1961, n° 5847.

(7) S. STECURA, U. S. Bur. Mines, Report of Investigations, 1965, n° 6616.

(8) A. G. BOGANOV et V. S. RUDENKO, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 161, 1965, p. 590.

(9) M. PEREZ Y JORBA, F. QUEYROUX et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 84, 1961, p. 401.

(Laboratoire des Ultra-Réfractaires  
du Centre national de la recherche scientifique,  
Montlouis, Pyrénées-Orientales.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une transition du premier ordre dans le nitrure  $\text{Mn}_3\text{GaN}$ . Note (\*) de M. JEAN-PIERRE BOUCHAUD, Mme ÉLIANE FRUCHART, MM. GÉRARD LORTHOIR et ROBERT FRUCHART, présentée par M. Georges Chaudron.*

Le nitrure  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  présente à  $298^\circ\text{K}$  une transition du premier ordre.

Au cours d'une étude de phases métalliques du type perowskite  $\text{T}_3\text{MX}$  et des solutions solides  $\text{T}_{3+x}\text{M}_{1-x}\text{X}$ , formules où T représente un métal de transition, M un métal des sous-groupes I<sub>B</sub>, II<sub>B</sub>, III<sub>B</sub>, IV<sub>B</sub>, X un élément non métallique tel que le carbone ou l'azote, nous avons récemment mis en

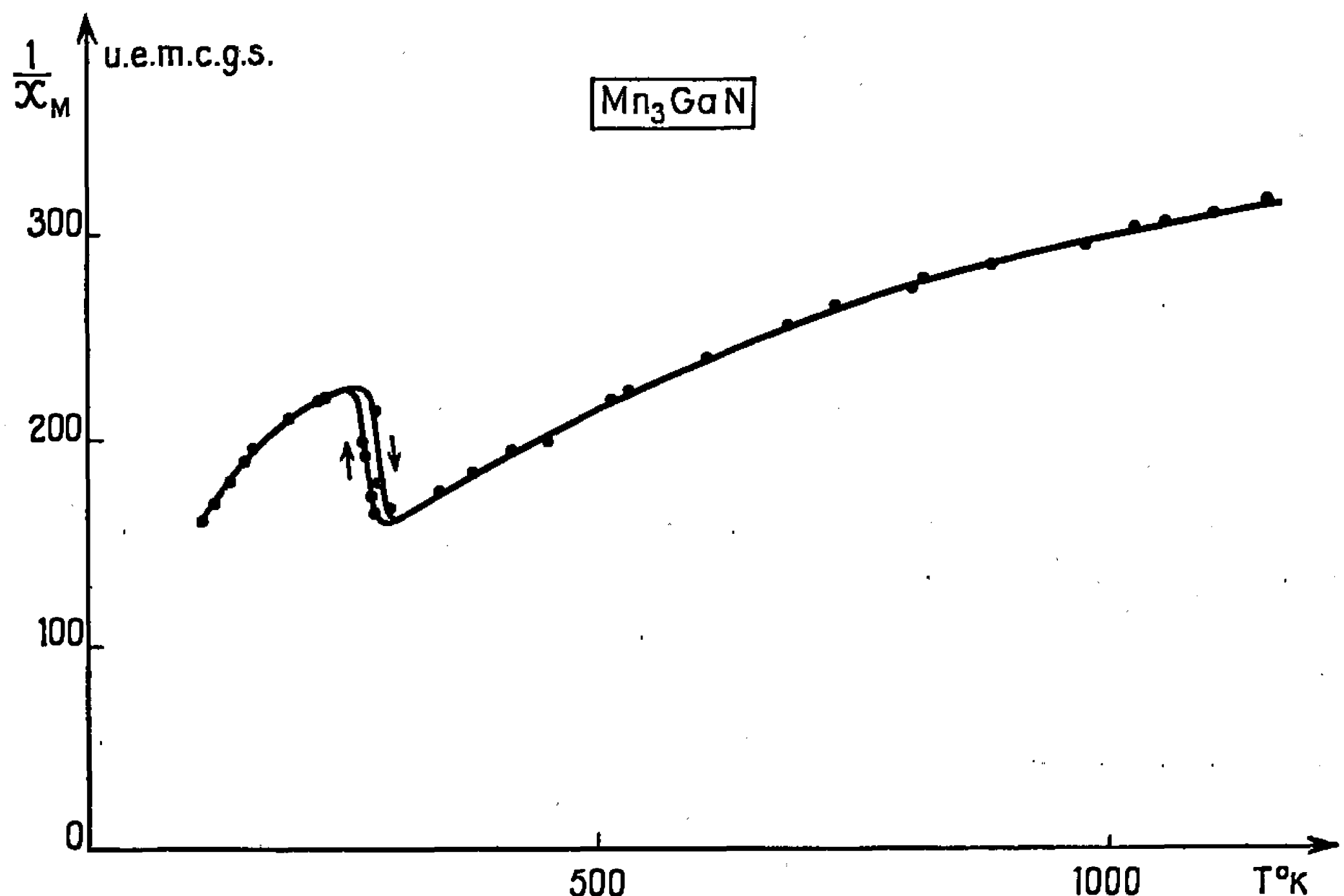


Fig. 1. — Susceptibilité de  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  en fonction de la température.

évidence une transition du premier ordre antiferroferromagnétique [(<sup>2</sup>) à (<sup>3</sup>)] dans le carbure  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  et identifié quatre nouveaux nitrures  $\text{Mn}_3\text{GaN}$ ,  $\text{Cr}_3\text{GaN}$ ,  $\text{Mn}_3\text{CuN}$ ,  $\text{Mn}_3\text{AgN}$  (<sup>1</sup>).

L'étude magnétique du nitrure  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  montre que ce composé présente une augmentation brutale de la susceptibilité magnétique à la température  $\theta_t = 298^\circ\text{K}$  (fig. 1). Il s'agit d'une transition du premier ordre. Cette transition qui s'étale sur environ  $5^\circ\text{C}$  présente une hystérésis thermique d'environ  $15^\circ\text{K}$  pour une vitesse de chauffage et de refroidissement de l'ordre de  $100^\circ\text{C/h}$ .



L'analyse par diffraction X montre que la maille reste cubique de part et d'autre de la transition à la précision des mesures du paramètre (précision relative supérieure à  $1/10\,000$ ) et confirme quantitativement la mesure dilatométrique liée à la contraction de la maille (*fig. 2*). Cette transformation s'accompagne en outre d'un effet endothermique

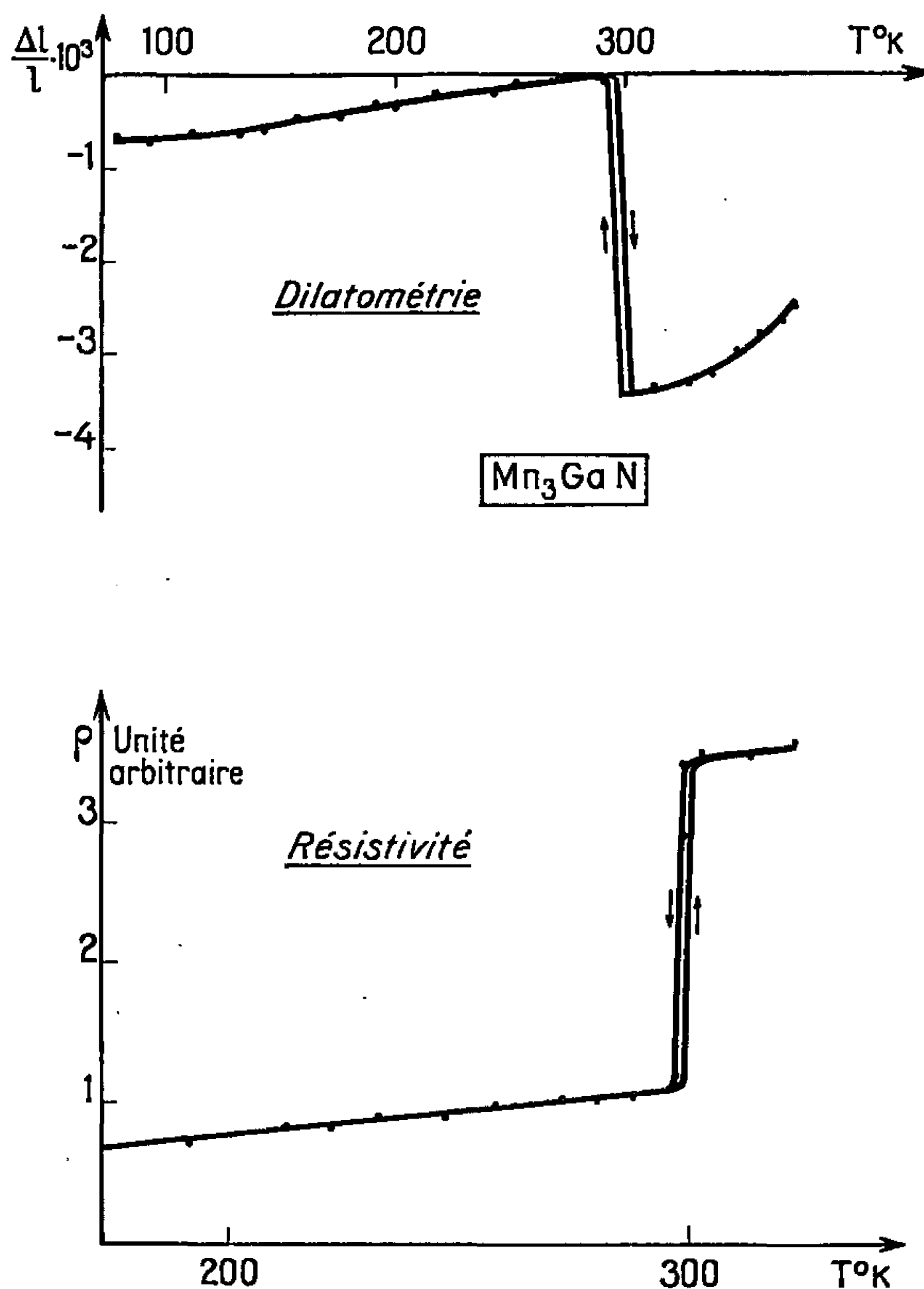


Fig. 2. — Courbes de dilatométrie et de résistivité de  $Mn_3GaN$ .

important et d'une brusque augmentation de la résistivité qui s'accroît sensiblement dans le rapport de 1 à 3 au point  $\theta_i$  (*fig. 2*).

La transition est très sensible aux écarts de composition en élément interstitiel N et aux substitutions qui portent sur le manganèse et le gallium. L'étude de la transition dans les composés lacunaires  $Mn_3GaN_{1-x}\square_x$  peut être menée aisément par analyse dilatométrique. Il apparaît, d'une part que la température de transition s'élève et, d'autre part, que l'amplitude du phénomène diminue lorsque  $x$  croît (tableau I). L'hystérésis thermique varie, elle aussi, et passe par un minimum au point d'inflexion



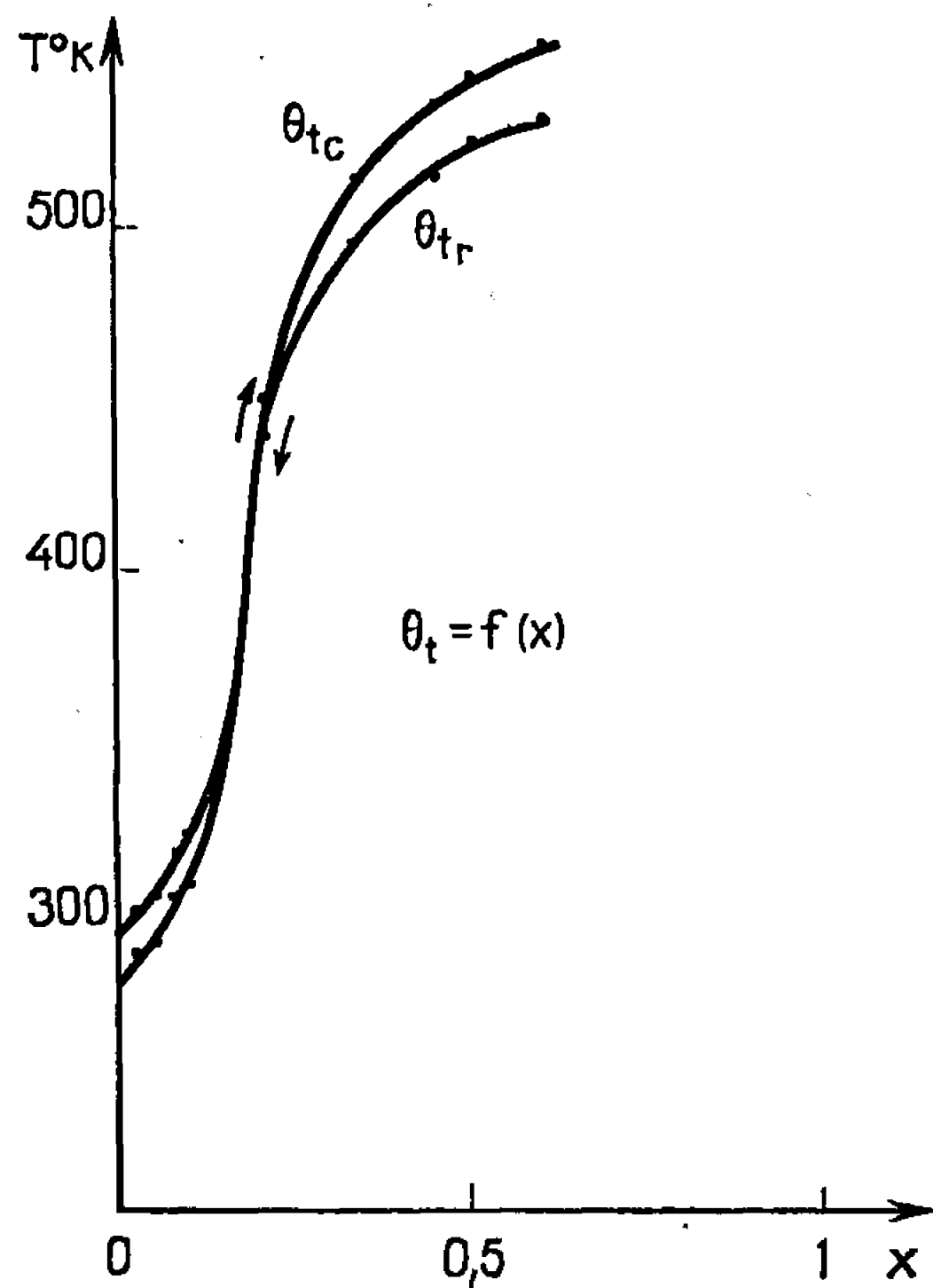


Fig. 3. — Variation du point de transition des phases lacunaires  $\text{Mn}_3\text{Ga}\text{N}_{1-x}\square_x$  (étude dilatométrique).

de la courbe  $\theta_t = f(x)$ . La phase lacunaire limite est atteinte sensiblement pour la composition  $\text{Mn}_3\text{Ga}\text{N}_{0,4}$  (fig. 3). Un déficit plus important en azote fait apparaître la phase  $\epsilon$  hexagonale du binaire Mn-Ga <sup>(6)</sup>.

TABLEAU I.

Valeurs caractéristiques en fonction de  $x$ , des phases  $\text{Mn}_3\text{Ga}\text{N}_{1-x}\square_x$ .

$x$ ,	$a$ (Å) (293°K) $\pm 0,0005$ Å.	$\theta_t$ (°K) chauffage.	$\theta_t$ (°K) refroidissement.	$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\theta_t} \cdot 10^3$ .
0.....	3,903	298	284	3,40
0,02.....	»	305	293	—
0,04.....	»	308	295	—
0,078.....	»	322	308	3,15
0,10.....	3,902	326	313	3,00
0,18.....	3,897	422	416	2,70
0,20.....	3,895	451	440	2,05
0,34.....	3,883	514	494	—
0,46.....	3,871	534	513	1,15
0,50.....	3,864	544	524	0,65
0,60.....	3,854	553	531	0,15
0,70.....	3,852 (*)	—	—	—
0,80.....	3,849 (*)	—	—	—

$a$ , paramètre de la maille cubique à 293°K.  
 $\theta_t$ , température de la transition.  
 $(\Delta l/l)_{\theta_t}$ , variation relative de la longueur d'un barreau lors de la transition.  
(\*) Présence de la phase  $\epsilon$  hexagonale <sup>(6)</sup>.



Nous poursuivons l'étude de la transition en vue de déterminer sa nature exacte ainsi que l'effet des divers substituants.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) SAMSON, BOUCHAUD et FRUCHART, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 392.

(<sup>2</sup>) BOUCHAUD et FRUCHART, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 458.

(<sup>3</sup>) BOUCHAUD, FRUCHART, GUILLOT, BARTHOLIN et CHAISSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 655.

(<sup>4</sup>) BOUCHAUD, FRUCHART, PAUTHENET, GUILLOT, BARTHOLIN et CHAISSE, *J. Appl. Phys. Magn.*, Suppl. 1966 (à paraître).

(<sup>5</sup>) BOUCHAUD et FRUCHART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1579.

(<sup>6</sup>) TSUBOYA et SUGIHARA, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1964, p. 143.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C.N.R.S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vilry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



**CHIMIE MINÉRALE. — Sur les hydrates du chlorure d'uranium IV. Deux phénomènes exceptionnels : péritexie avec glace et vitrification multiple.**  
 Note (\*) de MM. **ANDRÉ CHRÉTIEN** et **CLAUDE POMMIER**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence, par analyse thermique différentielle et mesures de solubilité, d'un point péritectique sur la branche de la glace qui fait intervenir un hydrate d'insertion, riche  $\text{—UCl}_4, 34 \text{ H}_2\text{O—}$  et de trois solides de vitrification partielle, relatifs respectivement aux trois espèces cristallines existant dans le domaine correspondant : glace  $\text{—UCl}_4, 34 \text{ H}_2\text{O—UCl}_4, 9 \text{ H}_2\text{O}$ . Ces trois solides sont bien différenciés, température de fusion et composition fixes.

1. Nous avons identifié dans le système  $\text{UCl}_4\text{—H}_2\text{O—HCl}$ , de 0 à  $40^\circ$ , quatre hydrates comme phases solides, à 9, 7,5, 5 et 4,5  $\text{H}_2\text{O}$ . Le second et le quatrième sont toujours métastables. Les branches de saturation se distinguent bien. Le pentahydrate, rencontré à  $40^\circ$ , coexiste avec un oxychlorure double  $2 \text{UOCl}_2, 3 \text{UCl}_4, 18 \text{H}_2\text{O}$ , en équilibre. Tous ces composés sont nouveaux, à l'exception probable de  $\text{UCl}_4, 9 \text{H}_2\text{O}$  déjà rencontré semble-t-il, mais signalé comme décahydrate (<sup>1</sup>); l'incertitude de l'analyse directe, accentuée par l'hygroscopicité de ce corps, explique l'erreur probable commise sur le degré d'hydratation. La dessiccation est pratiquement impossible car l'hydrolyse, due au départ très facile de l'eau, commence dès  $20^\circ$ , sous  $10^{-2}$  mm de mercure. L'ennéahydrate a fourni, cependant, un spectre Debye-Scherrer, en opérant dans des conditions appropriées : cristallisation dans un capillaire de verre, par refroidissement d'une solution saturée à  $35^\circ$  (tableau).

2. L'ennéahydrate  $\text{UCl}_4, 9 \text{H}_2\text{O}$  recristallise après dissolution dans l'eau, par évaporation isotherme ou par refroidissement, si la température est convenablement choisie. Le système  $\text{UCl}_4, 9 \text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}$  a été étudié jusqu'à  $40^\circ$ . Les phénomènes rencontrés présentent un ensemble de particularités très remarquables, parce que inhabituelles (*fig. 1*) :

— branche de glace limitée par un point péritectique, avec cassure très nette, à  $\text{—}45^\circ$ , pour 40,5 g  $\text{UCl}_4$  %, donc absence d'équilibre cryohydratique stable;

— limite inférieure du domaine des solutions saturées extrêmement basse et inaccessible par suite de vitrification; la température se situe vers  $\text{—}150^\circ$ , au moins;

— existence de trois paliers thermiques de dévitrification, par « fusion » de verre de composition fixe; voici les données :

Composition.	Température ( $^\circ\text{C}$ ).
44 g $\text{UCl}_4$ %.....	$\text{—}107$ (point R)
49    »   .....	$\text{—}96$ (    »    U)
54    »   .....	$\text{—}78$ (    »    V)



— solidification de la solution avec vitrification partielle ou totale, suivant que le refroidissement est lent ou brutal. Dans le premier cas, le verre — de composition fixe — est inséré dans un réseau cristallin : glace ou hydrate salin; dans le second cas, le verre, qui a alors une compo-

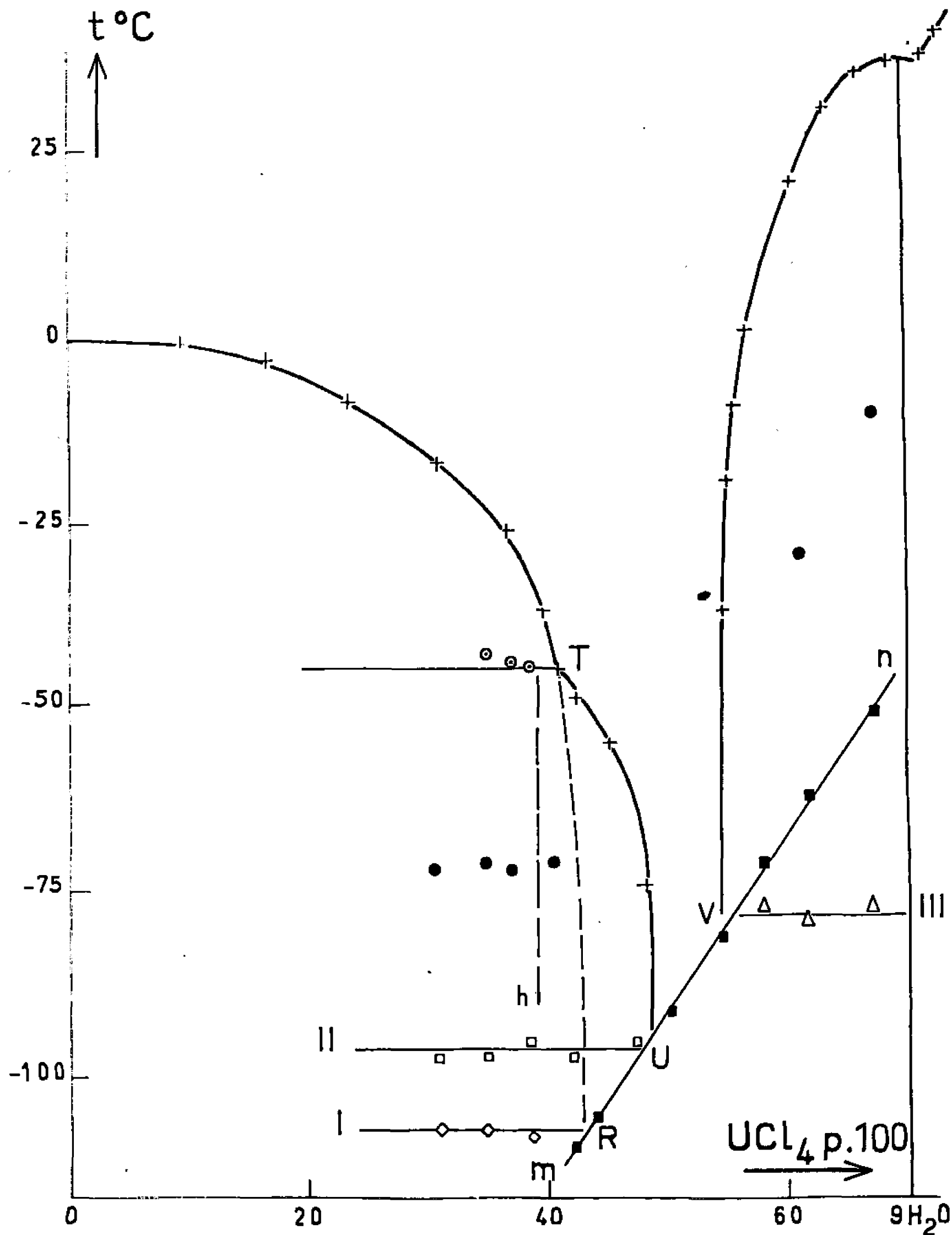


Fig. 1.

sition variable — comme la solution — se dévitrifie à température variable, qui croît linéairement avec la composition (segment *mn*, *fig. 1*).

La courbe d'analyse thermique différentielle indique quatre phénomènes successifs, si le mixte mis en jeu a une composition convenable, par réchauffement lent, après vitrification partielle et formation de glace : fusion



du verre, étalée dans le temps (AB, *fig. 2*); cristallisation de la phase stable, hydrate riche (pic C); fusion de cet hydrate (D); fusion de la glace (E).

L'ennéahydrate est à fusion congruente,  $+36,5^{\circ}\text{C}$ ; mais son point indifférent se situe très près du point d'eutexie qui limite la formation de cet hydrate vers les concentrations croissantes.

3. L'hydrate qui donne un point péritectique sur la branche de la glace ne peut titrer plus de 40,5 g  $\text{UCl}_4$  %, soit 31 moles  $\text{H}_2\text{O}$  par mole  $\text{UCl}_4$ , au moins. Les courbes d'analyse thermique directe distinguent mal la fusion de cet hydrate, dont la formation par « recuit » est très lente, ce recuit devant être fait vers  $-75^{\circ}$ . Une série d'essais portant sur des mixtes de compositions diverses nous permet de situer vers 38 g  $\text{UCl}_4$  %

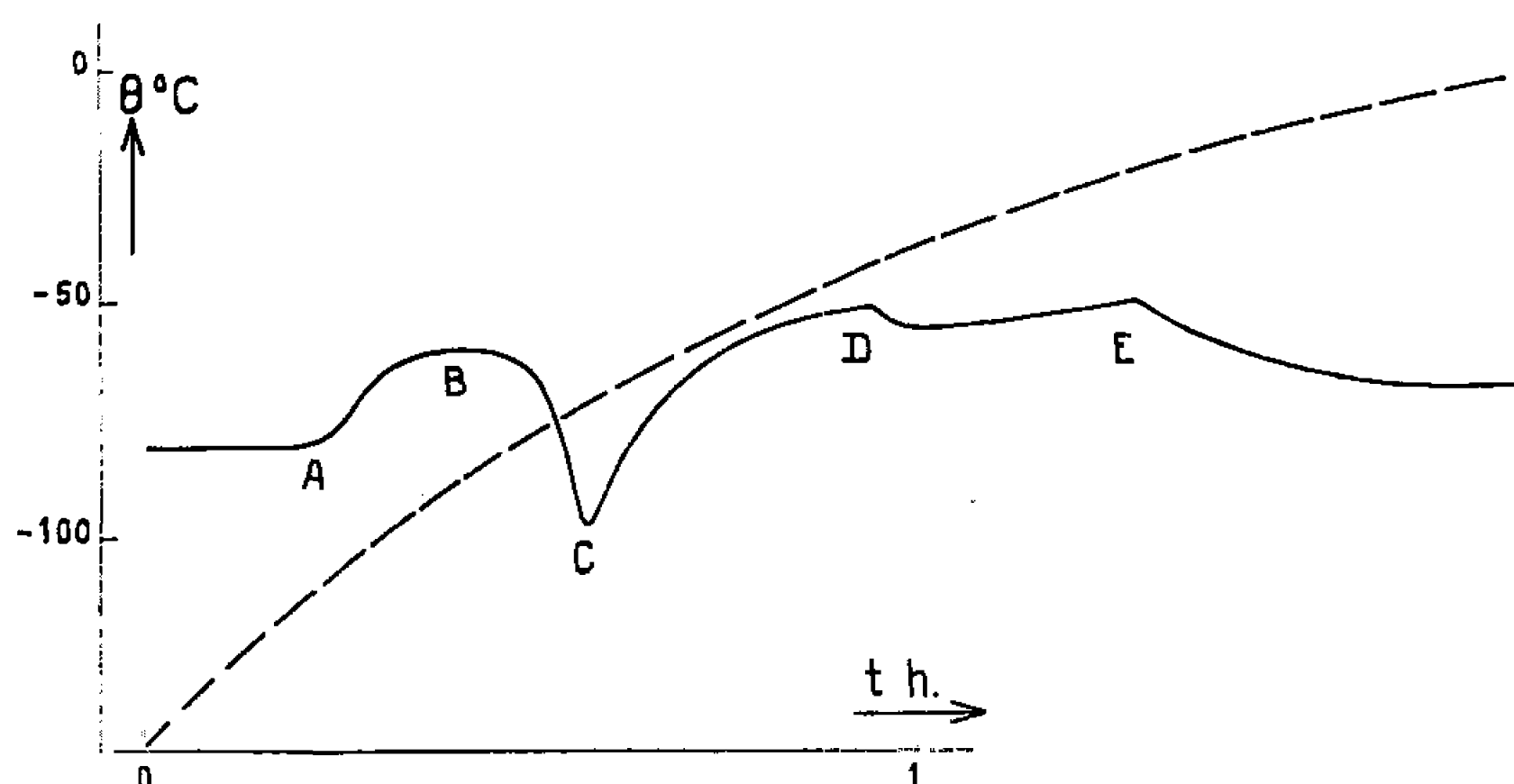


Fig. 2.

la limite acceptable pour le titre limite supérieur de l'hydrate, soit 34 moles  $\text{H}_2\text{O}$  par mole  $\text{UCl}_4$ . Ce degré d'hydratation anormalement élevé est en faveur d'un composé d'insertion de molécules  $\text{UCl}_4$  dans le réseau cristallin de la glace. La molécule insérée étant grosse, il faut, pour la loger, un motif cubique, comportant 136 molécules d'eau, de côté  $17,2 \text{ \AA}$ , qui laissent huit sites libres, soit  $\text{UCl}_4, 17 \text{ H}_2\text{O}$  si ces huit sites sont occupés. La composition approximative trouvée s'accorde avec l'occupation de la moitié seulement des sites. Cela permet d'adopter comme formule de cet hydrate d'insertion :  $\text{UCl}_4, 34 \text{ H}_2\text{O}$ , point figuratif h; cet hydrate est peu éloigné de la congruence.

Jusqu'alors un seul point péritectique sur la branche de glace a été signalé, et pour un hydrate pauvre :  $\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ , de très petit domaine de cristallisation (Vuillard) <sup>(2)</sup>. Le même auteur a rencontré des phéno-



mènes de dévitrification par fusion de verre pour six systèmes binaires aqueux, mais avec un seul verre de composition fixe par système.

*Spectre Debye-Scherrer de  $\text{UCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .*

$d.$	$\frac{I}{I_0}$	$d.$	$\frac{I}{I_0}$	$d.$	$\frac{I}{I_0}$
6,8.....	m	2,33.....	m	1,801.....	tf
6,0.....	TF	2,24.....	f	1,753.....	m
4,63.....	m	2,22.....	tf	1,643.....	F
3,98.....	f	2,11.....	m	1,585.....	f
3,76.....	F	2,06.....	tf	1,558.....	tf
3,59.....	F	2,012.....	m	1,540.....	f
2,87.....	f	1,966.....	tf	1,443.....	m
2,37.....	m	1,880.....	f		

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) A. ROSENHEIM et M. KELMY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 206, 1932, p. 31.

(<sup>2</sup>) G. VUILLARD, *Thèse*, n° 2966, série A, Paris, 1956.

(Chaire de Chimie minérale de la Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Dodécitungstates réduits dérivés des métatungstates.*

*Étude des solutions aqueuses : stade de réduction correspondant à l'addition de 6 électrons pour 12 W.* Note (\*) de M. GILBERT TOURNÉ et M<sup>me</sup> CLAUDE TOURNÉ, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des solutions de degré de réduction  $6e^-$  (1) est complétée, leur stabilité en fonction du pH précisée. Les composés solides correspondants (sels et acide) sont isolés. La réduction du métatungstate en milieu alcalin peut être poursuivie au-delà de  $6e^-$ .

Dans une Note précédente (2), nous avons montré l'existence de composés anioniques réduits correspondant à l'addition de  $2e^-$  et  $6e^-$  par ion métatungstique et noté les sels isolés. L'étude était effectuée en milieu acide; elle a été complétée dans toute l'échelle de pH.

A partir de la solution rouge ( $6e^-$ ), obtenue par réduction électrolytique en milieu acide, dans les conditions décrites dans (2), nous avons isolé l'acide correspondant à l'anion réduit par passage de la solution (0,05 at-g, W/l, HCl 0,1 N) sur résines échangeuses d'ions : Dowex 2 puis Amberlite I. R. 120. On élimine  $Cl^-$  et  $Na^+$  sans fixer l'anion polytungstique; cette solution correspond alors à la solution de l'acide rouge. Elle a le spectre d'absorption de la solution ( $6e^-$ ) initiale décrite précédemment (2).

Le titrage conductimétrique de cet acide par Na OH M/2 a été effectué à la concentration 0,05 at-g W/l. La courbe (fig. 1, courbe 1) présente cinq points d'équivalence pour l'addition de 2, 4, 5, 8 et 9 équivalents  $OH^-$  par mole d'acide (à 12 W).

Le titrage potentiométrique effectué dans Na Cl M/2 à la même concentration ne permet de distinguer que trois points d'équivalence à 5, 6 et 8 équivalents  $OH^-$  (fig. 1, courbe 2). Un net changement de coloration se produit aux environs de pH 10 : la solution rouge (acide ou saline) devient verte, ce qui nous a conduits à étudier la réduction en milieu alcalin, milieu dans lequel la solution verte se révèle beaucoup plus rapidement oxydable que la solution acide rouge.

L'acide solide, marron foncé, est isolé de sa solution par évaporation sous vide à la température ambiante. Il est dosé par les méthodes décrites dans (1); son degré de réduction correspond bien à l'addition de  $6e^-/12 W$ .

Les titrages conductimétriques et potentiométriques par Na OH M/2 faits à partir de l'acide solide redissous donnent les mêmes résultats que sur la solution provenant de la réduction.

Cependant, l'acide solide redissous dans l'eau donne une solution dont la coloration brune — rappelant celle d'une solution aqueuse d'iode — est très différente de celle de la solution rouge initiale. La courbe d'absorption a une allure analogue, mais est déplacée vers les grandes longueurs d'onde



de 40 m $\mu$  environ dans la zone de grande absorption située entre 350 et 450 m $\mu$ . La solution rouge acide, chauffée à ébullition sous reflux (concentration constante en W) et courant d'azote pur (degré de réduction inchangé) se transforme en solution brune. Ce traitement n'entraîne aucune modification des titrages potentiométriques et conductimétriques. L'oxydation par l'air ou l'oxygène des solutions rouge et brune est très lente;

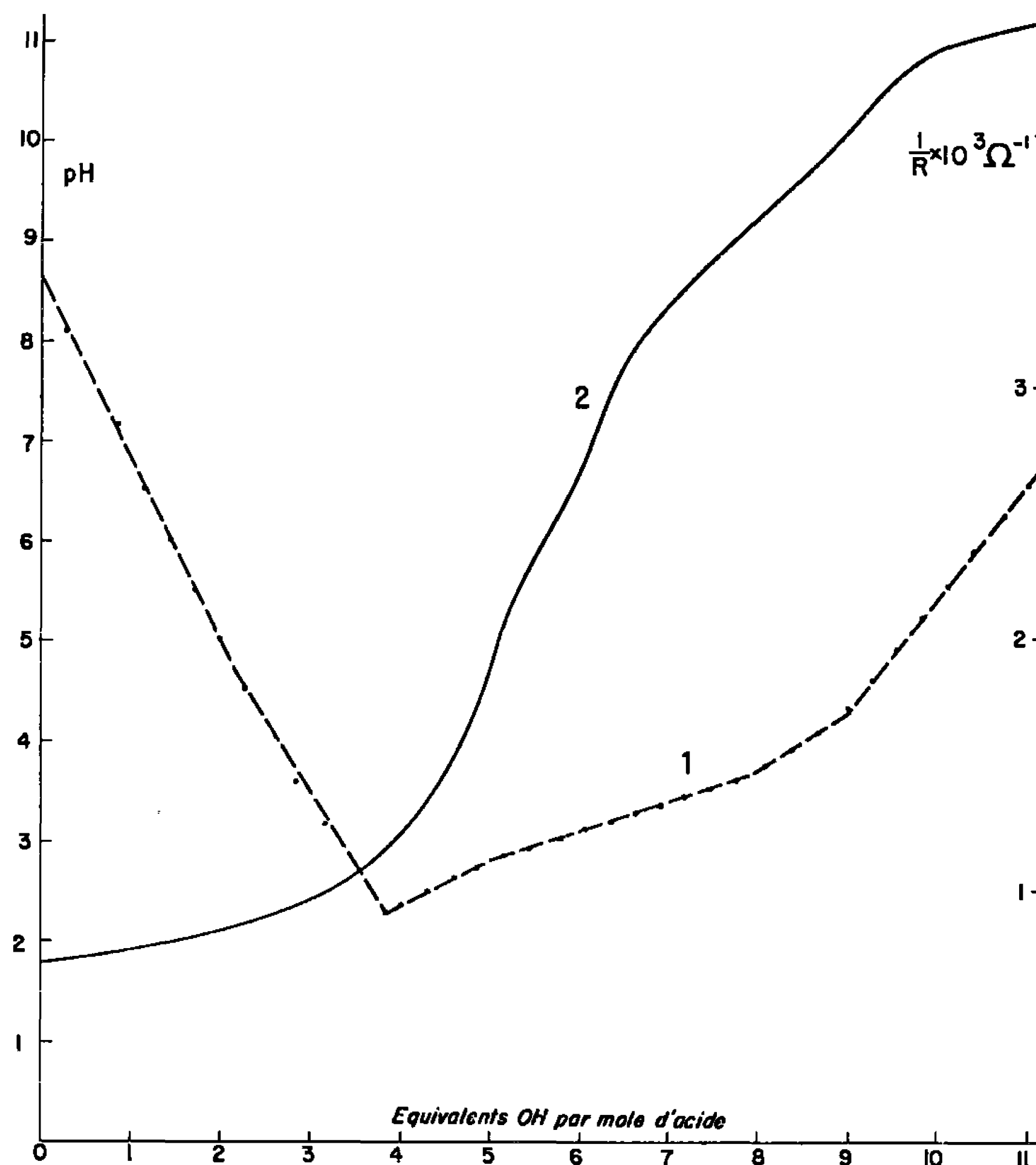


Fig. 1.

l'oxydation à chaud par  $H_2O_2$  conduit rapidement à une solution incolore qui possède les caractères des solutions métatungstiques (<sup>3</sup>).

Différents sels de potassium ayant le degré de réduction  $6e^-$  ont été isolés, contenant respectivement pour 12 W : 4 K (<sup>2</sup>), 5 K (rouge brun), 8 K et 9 K (verts).

La solution du composé  $6e^-$  a été polarographiée après dilution à la concentration 0,005 at-g W/l. En milieu acide (HCl 0,1 N) ce composé présente une vague cathodique dont la hauteur correspond à la réduction à l'état  $W^V$ , et de potentiel  $E_{1/2} = -0,7$  V (élect. calomel sat.). En milieu alcalin (tampon phosphate : pH 10,87) la vague de réduction se



conserve et il apparaît une seule vague anodique de potentiel  $E_{1/2} = -0,65$  V., qui correspond à l'oxydation au stade  $W^{VI}$ .

La réduction en milieu alcalin a été effectuée après s'être assuré des conditions de dégradation alcaline du métatungstate. Dès pH 6 le polarogramme du métatungstate ne présente aucune vague de réduction ce qui pourrait laisser supposer sa destruction. Cependant l'étude du spectre d'absorption dans l'ultraviolet, recoupée par l'analyse polarographique, permet de déterminer la vitesse de dégradation en fonction du pH. Pour

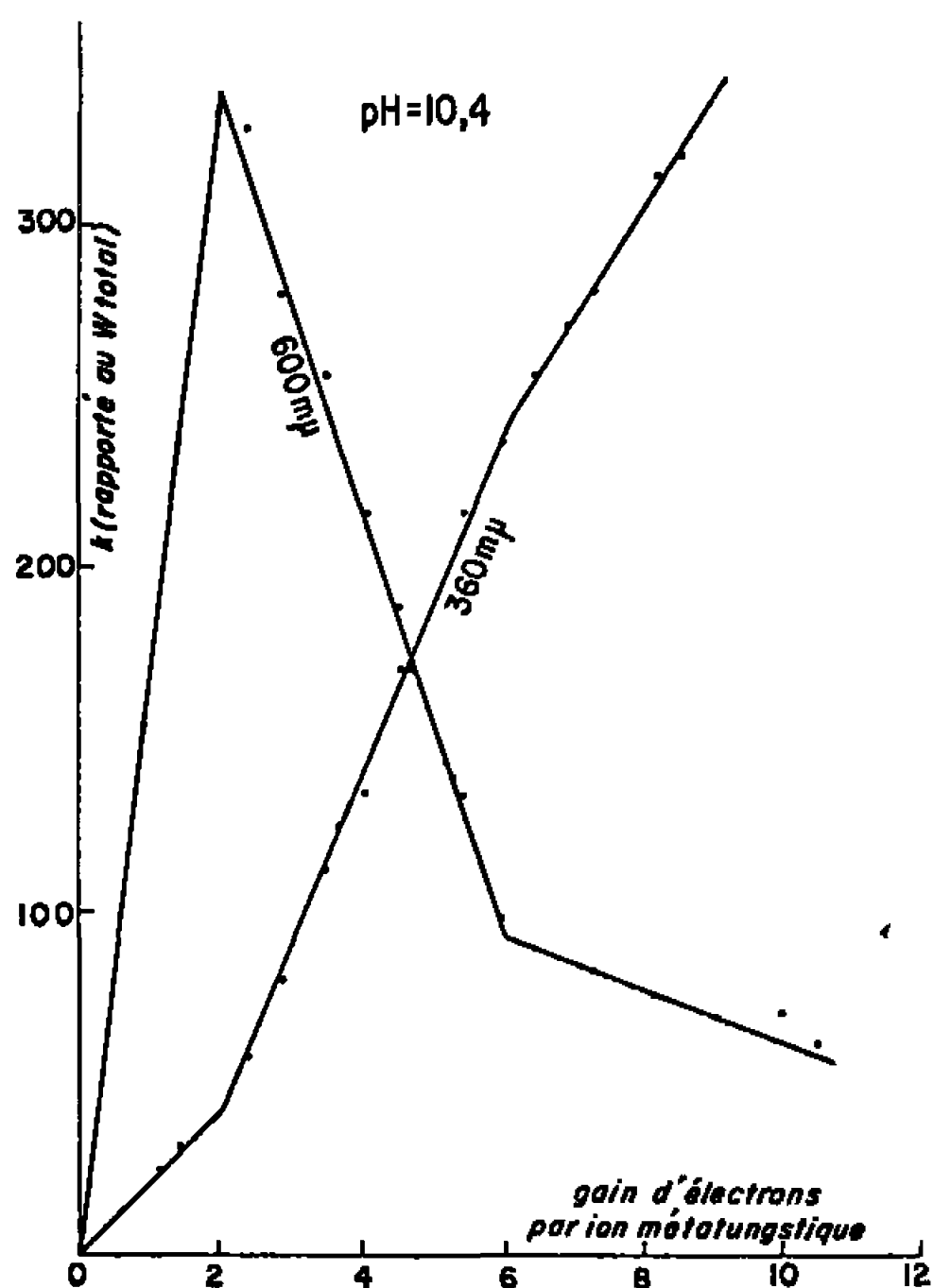


Fig. 2.

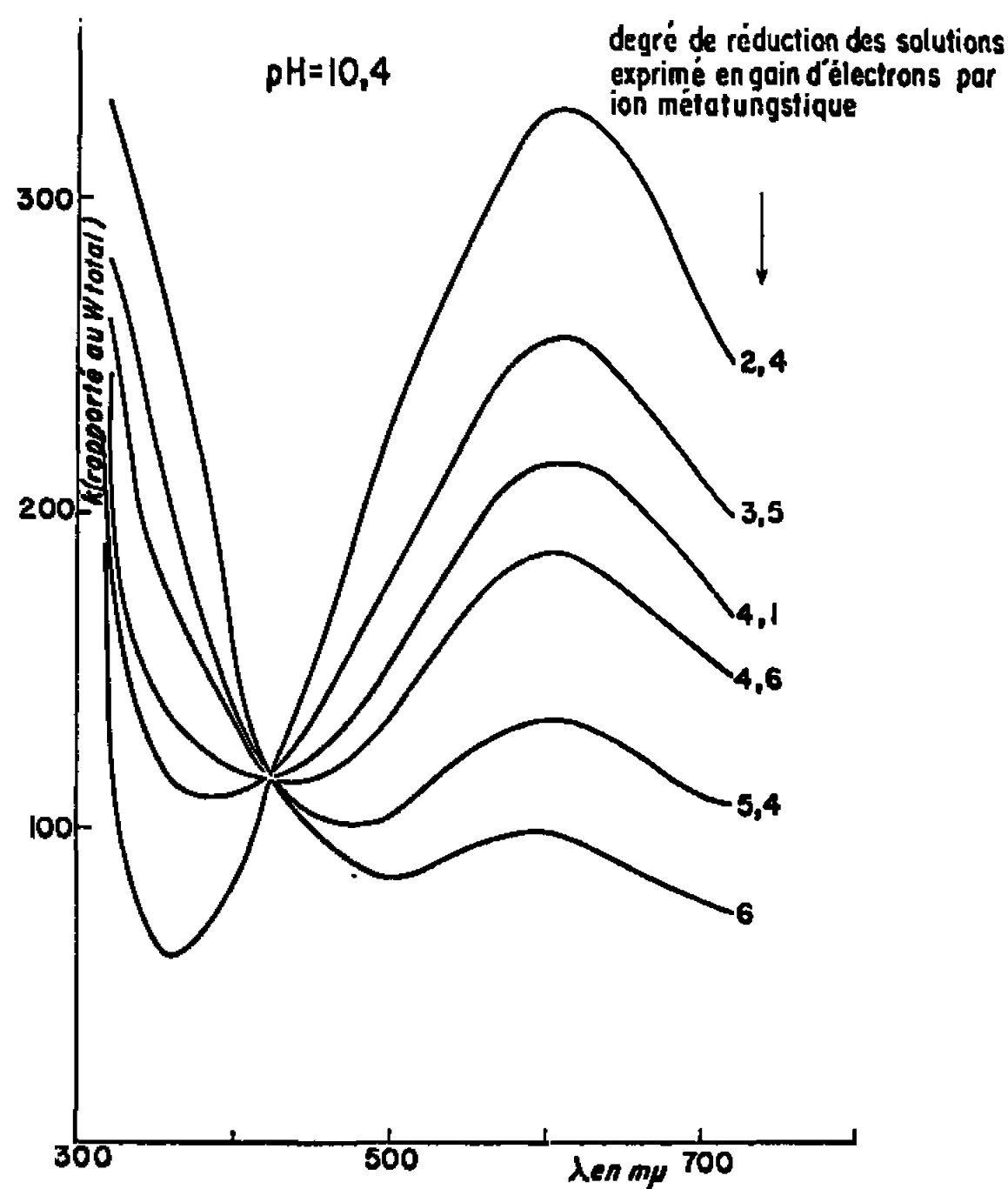


Fig. 3.

un même pH, la vitesse de dégradation augmente, quand la concentration moléculaire du tampon augmente par rapport à celle du métatungstate. Jusqu'à pH voisin de 10,5 (tampon carbonate ou phosphate 0,025 M; 0,02 ou 0,05 at-g W/l) la vitesse de dégradation est suffisamment lente pour permettre dans des conditions d'électrolyse bien définies la réduction jusqu'au stade  $2e^-$ , stable en milieu alcalin.

Par réduction électrolytique à  $pH \geq 7$  on n'observe pas la précipitation qui se produit vers le stade de réduction ( $6e^-$ ) en milieu acide, et l'électrolyse se poursuit jusque vers le stade de réduction ( $11e^-$ ) où une précipitation se produit. Au-delà du stade ( $2e^-$ ) les solutions sont facilement oxydables. La coloration de la solution ( $6e^-$ ) dépend du pH : en tampon borate pH 7,7 (sans action sur le métatungstate) la solution est brune, en tampon phosphate pH 10,4 elle est verte. Dans les deux cas, au-delà de ( $6e^-$ ), elle est brun rouge.



Les solutions obtenues par réduction électrolytique à pH 7,7 et 10,4 sont étudiées par spectrophotométrie. Dans les deux cas, aux longueurs d'onde 360 et 600 m $\mu$  les courbes donnant le coefficient d'absorption  $k$  (par at-g W) en fonction du degré de réduction présentent deux points d'équivalence pour des composés correspondant à l'addition de  $2 e^-$  et  $6 e^-$  par ion métatungstique (*fig. 2*). Quels que soient le pH et les longueurs d'onde choisies, il ne semble pas apparaître de discontinuité pour  $4e^-$  <sup>(1)</sup>. Les spectres obtenus pour les solutions dont le degré de réduction est compris entre  $2 e^-$  et  $6 e^-$  passent par un point isobestique à 420 m $\mu$  (*fig. 3*).

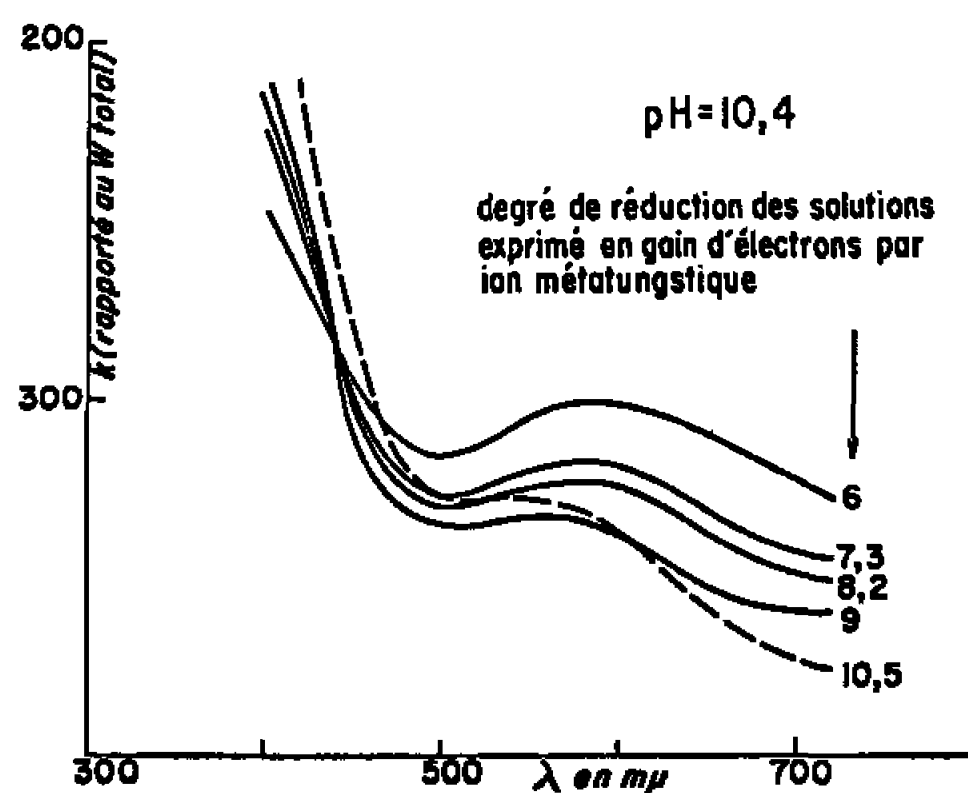


Fig. 4.

Les spectres d'absorption des solutions brunes de degré de réduction supérieur à  $6 e^-$  présentent un point isobestique à 440 m $\mu$  (*fig. 4*). Pour les longueurs d'onde inférieures à 440 m $\mu$ , l'absorption est déplacée vers les grandes longueurs d'onde.

Le composé solide qui précipite pendant la réduction en milieu alcalin est une poudre fine marron foncé. Il contient du sodium en quantité variable selon le pH de précipitation. Le degré de réduction, voisin de  $13 e^-$  correspond à celui du précipité qui apparaît vers  $6 e^-$  pendant la réduction en milieu acide. Ce dernier, isolé dans HCl, ne contient pas de sodium. Son étude montre qu'on a un oxyde hydraté de type métatungstique qui a les propriétés d'un échangeur cationique acide faible. L'oxyde hydraté est insoluble dans l'eau et peu oxydable. Après fixation de cations alcalins, il devient progressivement plus soluble et oxydable.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(1) Nous notons ( $n e^-$ ) l'addition de  $n$  électrons par ion métatungstique ( $12 W$ ).

(2) G. TOURNÉ et M<sup>me</sup> CL. TOURNÉ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4556.

(3) P. SOUCHAY et M<sup>me</sup> CL. TOURNÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4176.

(4) Le stade ( $4 e^-$ ) peut cependant être obtenu dans d'autres conditions (Note à paraître).



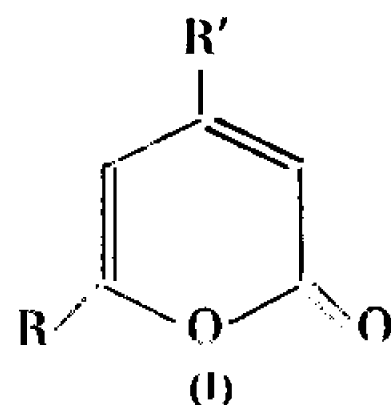
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2.* Note (\*) de MM. JEAN-PIERRE SCHIRMANN et JACQUES DREUX, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2 conduit à des mélanges de composés soit  $\alpha$ -pyranniques, soit linéaires dont la composition a été étudiée. La structure des produits obtenus confirme le mécanisme proposé antérieurement.

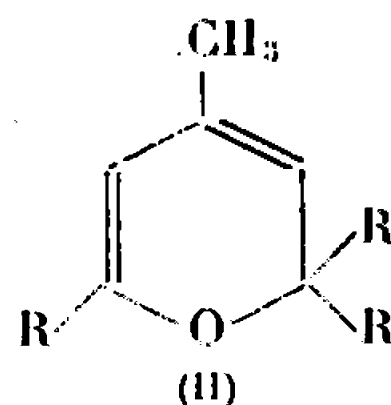
Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons décrit l'action des composés organomagnésiens mixtes sur la diméthyl-4.6 pyrone-2, suivant la méthode de Gompper et Christmann <sup>(2)</sup>, comme conduisant à un mélange de diméthyl-2.4 dialcoyl-2.6 pyranne (2H) et de diméthyl-4.6 dialcoyl-2.2 pyranne (2H) selon deux processus voisins <sup>(3)</sup>.

En vue de généraliser cette réaction, nous avons soumis un certain nombre de pyrones-2 simples à l'action des réactifs de Grignard, l'hydrolyse étant effectuée en milieu neutre.

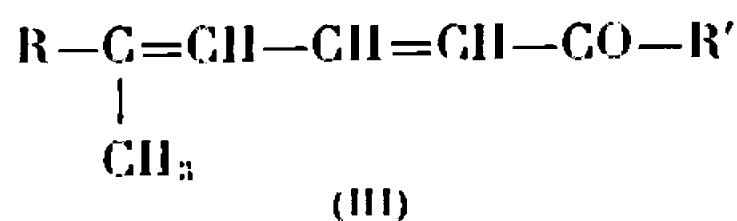
L'addition de l'iodure de méthylmagnésium sur les pyrones-2 conduit soit à des  $\alpha$ -pyrannes, soit à des structures linéaires, selon le nombre, la nature et la position des substituants portés par la pyrone-2 mise en œuvre :



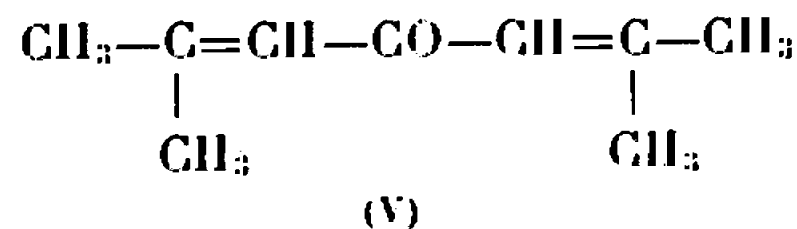
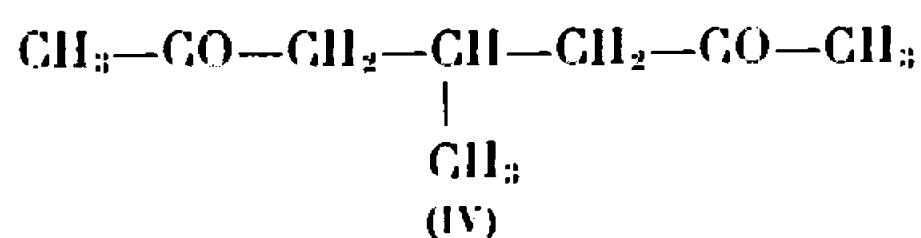
- (a) (R = R' = H),      (b) (R = CH<sub>3</sub>, R' = H),      (c) (R = R' = CH<sub>3</sub>),  
 (d) (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>),      (e) (R = CH<sub>3</sub>, R' = Cl),  
 (f) (R = CH<sub>3</sub>, R' = OCH<sub>3</sub>),      (g) (R = CH<sub>3</sub>, R' = OH).



- (a) (R = CH<sub>3</sub>),      (b) (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).



- (a) (R = H, R' = CH<sub>3</sub>),      (b) (R = CH<sub>3</sub>, R' = H),      (c) (R = R' = CH<sub>3</sub>).





La coumaline (I a) réagit (Rdt 66 %) sur l'iodure de méthylmagnésium en donnant un mélange des composés (III a, 77 %) et (III b, 23 %), alors que la pyrone (I b) conduit (Rdt 64 %) aux cétones (III c, 35 %) et (IV, 65 %).

Compte tenu des résultats obtenus avec la diméthyl-4.6 pyrone-2 (I c), il semble que la présence d'un substituant en position 4 sur le cycle de départ, soit nécessaire pour permettre l'obtention de pyranes (2H) à partir de pyrones-2 non substituées en positions 3 et 5.

Ceci est confirmé par le fait que le bromure d'éthylmagnésium réagit sur le composé (I d) (Rdt 83 %) en donnant le pyranne (2H) (II b, 70 %) et son isomère le triéthyl-2.2.6 méthylène-4 dihydro-3.4 pyranne (2H) (30 %).

Par ailleurs, les pyrones-2, présentant un déficit électronique au niveau du carbone 4, sont favorables à une attaque nucléophile sur cette position. Dans ces conditions, l'iodure de méthylmagnésium réagit sur les pyrones (I e) (Rdt 54 %) et (I f) (Rdt 50 %) en conduisant au tétraméthyl-2.2.4.6 pyranne (2H) (II a).

Il est à remarquer que, dans le cas de la méthyl-6 pyronone (I g), nous avons obtenu la cétone diéthylénique (V) (Rdt 62 %) et non pas le triméthyl-2.2.6 pyrannol-4 attendu.

Tous les composés décrits ont été caractérisés par voie spectrale et par synthèse.

*Heptadiène-3.5 one-2*,  $C_7H_{10}O$  (III a). —  $\bar{E}_{13}$  76°;  $n_D^{25}$  1,5176;  $\lambda_{\max}^{C_{12}H_{10}OH}$  271 m $\mu$  ( $\varepsilon$  22 500);  $\nu$  (C=O) 1670  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  (C=C) 1645 et 1595  $cm^{-1}$ . En accord avec (1).

*Méthyl-5 hexadiène-2.4 al*,  $C_7H_{10}O$  (III b). —  $\bar{E}_{20}$  88°;  $n_D^{25}$  1,5541;  $\lambda_{\max}^{C_{12}H_{10}OH}$  285 m $\mu$  ( $\varepsilon$  28 840);  $\nu$  (C=H) 2 720 et 2 820  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  (C=O) 1680  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  (C=C) 1640 et 1625  $cm^{-1}$ . En accord avec (2).

*Méthyl-6 heptadiène-3.5 one-2*,  $C_8H_{12}O$  (III c). —  $\bar{E}_{12}$  89°;  $n_D^{25}$  1,5265;  $\lambda_{\max}^{C_{12}H_{10}OH}$  289 m $\mu$  ( $\varepsilon$  29 500);  $\nu$  (C=O) 1680  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  (C=C) 1640 et 1595  $cm^{-1}$ . En accord avec (3).

*Méthyl-4 heptanedione-2.6*,  $C_8H_{14}O_2$  (IV). —  $\bar{E}_{12}$  95°;  $n_D^{25}$  1,4309;  $\nu$  (C=O) 1730  $cm^{-1}$ . En accord avec (7).

*Triéthyl-2.2.6 méthyl-4 pyranne* (2H),  $C_{12}H_{20}O$  (II b). —  $\bar{E}_{16}$  86°;  $\lambda_{\max}^{C_{12}H_{10}OH}$  285 m $\mu$  ( $\varepsilon$  3 410);  $\nu$  (C=C) 1660 et 1610  $cm^{-1}$ . En accord avec (8).

*Tétraméthyl-2.2.4.6 pyranne* (2H),  $C_{10}H_{18}O$  (II a). —  $\bar{E}_{12}$  39°;  $n_D^{25}$  1,4565;  $\lambda_{\max}^{C_{12}H_{10}OH}$  282 m $\mu$  ( $\varepsilon$  3 848);  $\nu$  (C=C) 1608 et 1666  $cm^{-1}$ . En accord avec (9).

*Diméthyl-2.6 heptadiène-2.5 one-4*,  $C_9H_{14}O$  (V). —  $\bar{E}_{12}$  70°;  $n_D^{25}$  1,4998;  $\lambda_{\max}^{C_{12}H_{10}OH}$  265 m $\mu$  ( $\varepsilon$  24 700);  $\nu$  (C=O) 1670  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  (C=C) 1630 et 1590  $cm^{-1}$ . En accord avec (10).

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) P. ROUILLIER et J. DREUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5228.

(2) R. GOMPPER et O. CHRISTMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 94, 1961, p. 1784.



- (<sup>3</sup>) P. ROUILLIER, D. GAGNAIRE et J. DREUX, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
- (<sup>4</sup>) L. K. EVANS et A. E. GILLAM, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 432.
- (<sup>5</sup>) N. NAZAROV et Zh. A. KRASNAYA, *Zhur. Obschci. Khim.*, 28, 1958, p. 2440.
- (<sup>6</sup>) R. N. LACEY, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 827.
- (<sup>7</sup>) A. BAEYER et J. PICCARD, *Ann.*, 384, 1911, p. 222.
- (<sup>8</sup>) J. ROYER et J. DREUX (à paraître).
- (<sup>9</sup>) A. HINNEN et J. DREUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1964, p. 1492.
- (<sup>10</sup>) J. COLONGE et P. DUMONT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 38.

(Faculté des Sciences, Institut de Chimie,  
93, rue Pasteur, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des organocadmiens. Cinétique de leur réaction avec les composés à « hydrogène mobile ». Rôle des halogénures métalliques dans ces réactions.* Note (\*) de M. GÉRARD EMPTOZ, M<sup>me</sup> ERICA HENRY-BASCH, MM. HUBERT COUDANE et PIERRE FRÉON, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction du diéthylcadmium pur exempt d'halogénure métallique, avec l'alcool isoamylique, conduit à une cinétique du deuxième ordre. Elle se maintient en présence de divers halogénures, mais même ajoutés en très petite quantité, ceux-ci augmentent sensiblement la vitesse de réaction, alors qu'un effet inverse et moins important a été signalé avec les magnésiens correspondants.

La très faible réactivité des cadmiens R-Cd-R purs, exempts d'halogénure métallique, comparativement à celle des cadmiens usuels, qui en renferment toujours, nous a amenés à choisir une des rares réactions des premiers, celle sur les composés à « hydrogène mobile », en vue d'étudier le rôle des halogénures métalliques sur la réactivité des cadmiens.

Les études concernant la réactivité des organométalliques sont difficiles à aborder par les méthodes cinétiques, pour diverses raisons. D'abord leurs réactions conduisent souvent à des milieux hétérogènes. D'autre part, il est souvent difficile de suivre le cours de ces réactions et d'interpréter leur résultat; plusieurs précautions sont indispensables quant à la pureté de tous les composés présents — réactifs, solvants et atmosphère — afin que les résultats soient suffisamment reproductibles pour présenter une signification quelconque.

Parmi les études déjà réalisées sur les magnésiens, les travaux de l'école de R. Dessy (1) concernant leur réactivité vis-à-vis des hydrogènes acétyléniques, présentent donc pour nous un intérêt particulier. Rappelons qu'ils ont notamment permis de constater que la réaction des magnésiens R-Mg-R purs présente une vitesse environ trois fois supérieure à celle des magnésiens de Grignard, où l'halogénure de magnésium est présent.

Aucune étude cinétique n'ayant été réalisée jusqu'ici à notre connaissance, concernant la réactivité des cadmiens, il était intéressant d'entreprendre ce travail pour les cadmiens avec ou sans halogénure métallique, dans la réaction sur les hydrogènes mobiles.

Les premiers essais nous ont montré d'abord que la réactivité des cadmiens en général, est beaucoup plus faible que celle des magnésiens correspondants. D'autre part, les cadmiens R-Cd-R exempts d'halogénure métallique sont considérablement moins réactifs que les cadmiens usuels, qui en renferment. Ceci nous a amenés pour obtenir des vitesses de réaction facilement contrôlables, à utiliser comme réactif des alcools, dont l'hydrogène est beaucoup plus « mobile » que celui des acétyléniques.



Nous avons choisi l'alcool isoamylique, facile à obtenir très pur et notamment anhydre.

Le diéthyleadmium, en solution dans l'éther est maintenu à  $34,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . On y ajoute rapidement, à l'aide d'une seringue l'alcool isoamylique préalablement réchauffé à la même température. Ces solutions sont prévues pour conduire à des concentrations de l'ordre de 0,2 mole/l en cadmien et 0,37 mole/l en alcool, après mélange.

Les halogénures métalliques, très purs, et dissous aussi dans l'éther, sont éventuellement ajoutés, en proportions insuffisantes pour détruire l'homogénéité du milieu réactionnel.

Le volume d'éthane dégagé est mesuré avec une burette de Hempel thermostatée.

Moyennant toutes ces précautions, et surtout par l'emploi de réactifs particulièrement purs, les résultats sont le plus souvent obtenus avec une reproductibilité constante à moins de 5 % près. Nous avons ainsi étudié successivement :

Le diéthyleadmium seul d'abord, puis en présence de quantités équivalentes des halogénures :  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  et enfin, en présence de quantités croissantes de  $\text{MgBr}_2$  :

1<sup>o</sup> *Diéthylcadmium pur* : La cinétique correspond à une réaction du 2<sup>e</sup> ordre (et d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs), qui se maintient de façon très satisfaisante jusqu'au temps de demi-réaction. La constante de vitesse étant de  $5,02 (\pm 0,23) \cdot 10^{-2} (\text{mole}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{mn}^{-1})$ .

2<sup>o</sup> *Diéthylcadmium* en présence de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , ou  $\text{MgBr}_2$ , utilisés à raison de  $0,67 \cdot 10^{-3}$  mole pour 1 mole d'alcool isoamylique :

Il y a accélération dans tous les cas, et les constantes de vitesses sont multipliées respectivement par 1,9, 2,1 et 2,5 environ, le bromure de magnésium étant le plus actif.

L'ordre de la réaction reste encore égal à 2, du moins au début de la réaction, mais sa constance ne se maintient pas jusqu'au temps de demi-réaction.

3<sup>o</sup> *Diéthylcadmium* en présence de quantités croissantes de  $\text{MgBr}_2$  : La vitesse augmente encore avec la concentration. Elle est déjà six fois plus forte avec 0,004 mole seulement de  $\text{MgBr}_2$  pour 1 mole d'alcool.

Aux concentrations plus fortes, le milieu réactionnel devient hétérogène. Ces résultats confirment l'hypothèse d'un rôle catalytique des halogénures dans la réactivité des cadmiens (<sup>2</sup>).

D'autre part, ils mettent en évidence une différence très nette entre magnésiens et cadmiens dans la réaction sur les hydrogènes mobiles, le rôle des halogénures métalliques étant légèrement défavorable pour les magnésiens et très fortement favorable pour les cadmiens.



Les travaux sont poursuivis dans ce sens en modifiant la nature des cadmiens, des composés à hydrogène mobile, des halogénures, ainsi que celle des solvants.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) J. H. WOTIZ, C. A. HOLLINGSWORTH et R. DESSY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1221-1223, et *J. O. C.*, 21, 1956, p. 1063-1064.

(<sup>2</sup>) Société Chimique de France, Communications du 25 septembre 1965 (Orsay).

(*Laboratoire de Synthèse organique,  
Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des carbodiimides : leur application à l'acylation des 2-, 3- et 4-aminopyridines.* Note (\*) de M. **ANDRÉ BUZAS**, Mlle **FRANÇOISE CANAC**, MM. **CHRISTIAN EGNELL** et **PIERRE FRÉON**, présentée par M. Georges Champetier.

Les 2-, 3- et 4-aminopyridines peuvent toutes être facilement amidifiées par les acides carboxyliques, en présence de dicyclohexylcarbodiimide, avec de bons rendements.

Nous avons récemment montré <sup>(1)</sup> que l'utilisation du dicyclohexylcarbodiimide permet toujours de réaliser l'amidification des amines par les acides carboxyliques dans de bonnes conditions. Il a en effet été trouvé que, dans une gamme de nucléophilies très étendue, toutes les amines primaires et secondaires sont susceptibles de réagir avec de bons rendements. On a cependant fait remarquer que, d'une part, celles qui sont fortement basiques ( $PK_B$  de 3 à 5) et, d'autre part, celles de basicité extrêmement faible ( $PK_B$  supérieur ou égal à 12) ne conduisent à de bons rendements, et pour des raisons différentes, qu'en présence d'un excès d'acide, pouvant sans inconvénient être pris égal au double de la théorie <sup>(2)</sup>.

Étant donnée l'étendue des possibilités de cette réaction, nous avons pensé l'utiliser pour résoudre le problème de l'acylation des 2-, 3- et 4-aminopyridines, dont les nucléophilies sont vraisemblablement assez différentes et pour lesquelles des désaccords se manifestent dans la littérature <sup>(3)</sup>.

Ces diamines ne peuvent réagir que par leur fonction amine primaire, mais il est difficile de prévoir dans laquelle des catégories précédentes on peut situer leur basicité.

En particulier, les valeurs des  $PK_B$  des 2-, 3- et 4-aminopyridines, telles qu'on peut les trouver dans la littérature, sont respectivement : 7,32; 8,2 et 5,04 <sup>(4)</sup>. Elles ne permettent cependant aucune conclusion pour l'azote extranucléaire, car ces nombres correspondent à l'azote le plus basique, qui est certainement l'azote pyridinique, pour ces trois composés.

En effet, d'une part le  $PK_B$  de la pyridine est 8,8, tandis que celui de l'aniline est 9,4 et, d'autre part, qu'on considère l'une ou l'autre des deux fonctions amine des aminopyridines, les effets électroniques de la seconde fonction amine ne peuvent qu'accentuer cet écart. Même dans le cas le plus défavorable de la 3-aminopyridine, par exemple, la basicité de l'azote pyridinique se trouve déjà en effet légèrement supérieure à celle de la pyridine.

Dans ces conditions, que peut-on penser du  $PK_B$  de la fonction amine primaire dans ces composés ?



D'une façon générale, la présence de l'azote pyridinique dans le noyau ne peut qu'affaiblir leur basicité par rapport à celle de l'aniline. L'influence de l'azote pyridinique, telle qu'on pourrait la déduire du diagramme moléculaire de la pyridine (<sup>5</sup>) (*fig. 1*) laisserait penser que la basicité de la fonction amine primaire de la 3-aminopyridine peut être assez voisine de celle de l'aniline. Les deux autres aminopyridines, et particulièrement la 2, devraient présenter une basicité nettement plus faible. Il faut d'ailleurs ajouter que, dans le milieu acide où nous opérons, l'azote pyridinique,

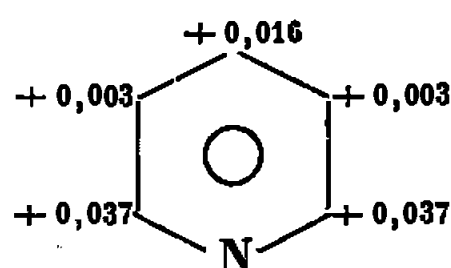


Fig. 1.

qui est le plus fortement basique, doit se trouver protoné, accentuant ainsi considérablement les effets précédents. Il en résulte que ces trois amines primaires doivent être très sensiblement plus faible que l'aniline et surtout celle en position 2.

On sait, d'autre part, que les 2- et 4-aminopyridines peuvent exister sous deux formes tautomères (*fig. 2*).

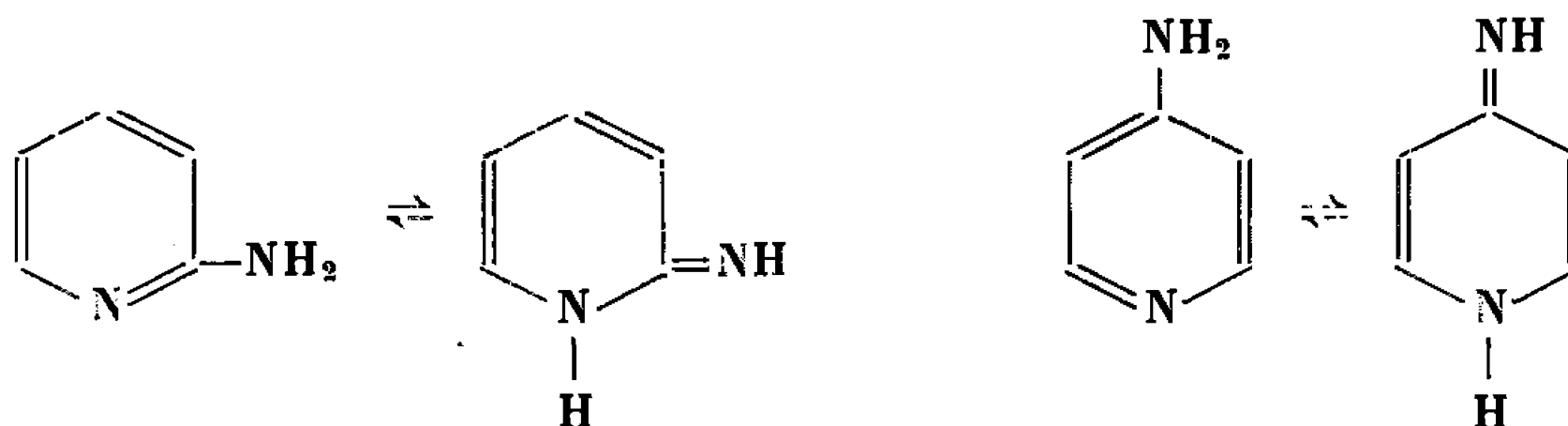


Fig. 2.

Cependant, comme il s'agit d'équilibres, on peut s'attendre, comme il est généralement admis, à ce qu'elles réagissent sous la forme amino.

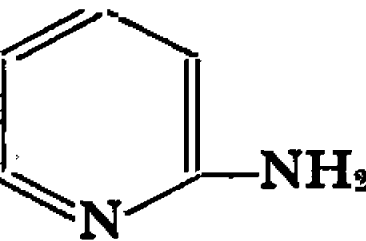
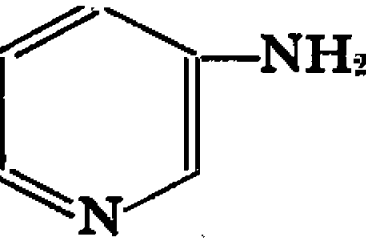
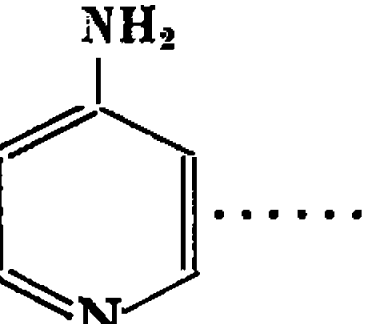
*Partie expérimentale.* — En faisant successivement réagir les 2-, 3- et 4-aminopyridines avec les acides acétique, phénylacétique, benzoïque et monochloracétique en présence de dicyclohexylcarbodiimide, soit dans le THF, soit dans l'acétone, 24 h à 0°, nous obtenons les résultats du tableau I.

Ces résultats expérimentaux confirment que la 2-aminopyridine se comporte comme étant et de beaucoup la moins nucléophile des aminopyridines dans cette réaction.

En effet, les rendements en amide, selon le type d'acide, situent la réactivité de la 2-aminopyridine au-dessous de celle de la diphenylamine et de la *p*-nitroaniline, par exemple. Ils rappellent beaucoup plus les



TABLEAU I.  
Rendements (%) en amides.

Amine 1 mole.	Acide acétique.		Acide phénylacétique.		Acide benzoïque.		Acide mono- chloracétique.		
	1 mole.	2 moles.	1 mole.	2 moles.	1 mole.	2 moles.	1 mole.	2 moles.	
	...	37 ( <i>a</i> )	80	80 ( <i>b</i> )	90	25 ( <i>c</i> )	36	80 ( <i>d</i> )	84
	...	77 ( <i>e</i> )	—	81 ( <i>f</i> )	—	54,5 ( <i>g</i> )	91	—	—
	.....	88 ( <i>h</i> )	—	88 ( <i>i</i> )	—	90 ( <i>j</i> )	—	—	—

- (a) Solvant : THF, F 71°; picrate, F 150°; É<sub>10</sub> 140–142°.  
 (b) » THF, 121°; 198°.  
 (c) » THF + eau — ; benzoate de benzoylamino-pyridine, F 94°.  
 (d) » THF, F 124°; picrate, F 170°.  
 (e) » THF, 132°; —  
 (f) » THF, 108–110°; 154°.  
 (g) » THF, — ; 184°.  
 (h) » acétone, 153–154°.  
 (i) » acétone, — ; chlorhydrate, F 202°.  
 (j) » acétone, — ; 250–260° (déc.).

résultats que donnent les alcools, dans les réactions analogues d'estérifications. La nucléophilie de l'azote extranucléaire de la 2-aminopyridine paraît donc extrêmement faible pour une fonction amine dans cette réaction. Ceci résulte sans doute de la protonation de l'azote pyridinique voisin, au cours de la réaction (*fig. 3*).

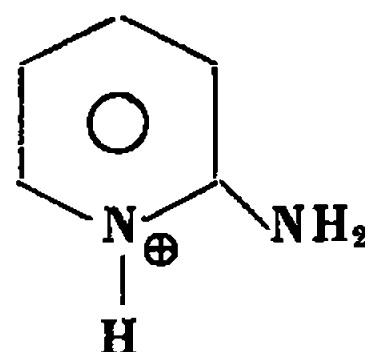


Fig. 3.

Il est cependant possible d'obtenir son amidification dans d'excellentes conditions avec les acides assez forts, et avec les acides aliphatiques en utilisant un excès d'acide. Seul l'acide benzoïque ne conduit qu'à des rendements médiocres quelles que soient les conditions.



La nucléophilie de l'azote extranucléaire des 3- et 4-aminopyridines paraît beaucoup moins atténuée dans cette réaction. Les bons rendements en amides, auxquels peuvent conduire tous les acides, laissent supposer, pour ces deux aminopyridines, une nucléophilie assez peu inférieure à celle de l'aniline.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) A. BUZAS, F. CANAC, C. EGNELL et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2249.

(<sup>2</sup>) C. EGNELL, *Thèse Doctorat*, Orsay, 1965.

(<sup>3</sup>) E. H. HUNTRESS et H. C. WALTER, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 735; S. J. ANGYAL et C. L. ANGYAL, *Austr. J. Sc. Res.*, A5, n° 2, 1952, p. 368.

(<sup>4</sup>) E. A. BRAUDE et F. C. NACHOD, *Det. Of. Org. Struct. by phys. meth.*, 1, p. 597.

(<sup>5</sup>) A. ALBERT, *Appl. of phys. meth. to heterocycl. chem.*, Academic Press, 1962.

(Laboratoire de Synthèse organique,  
Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)

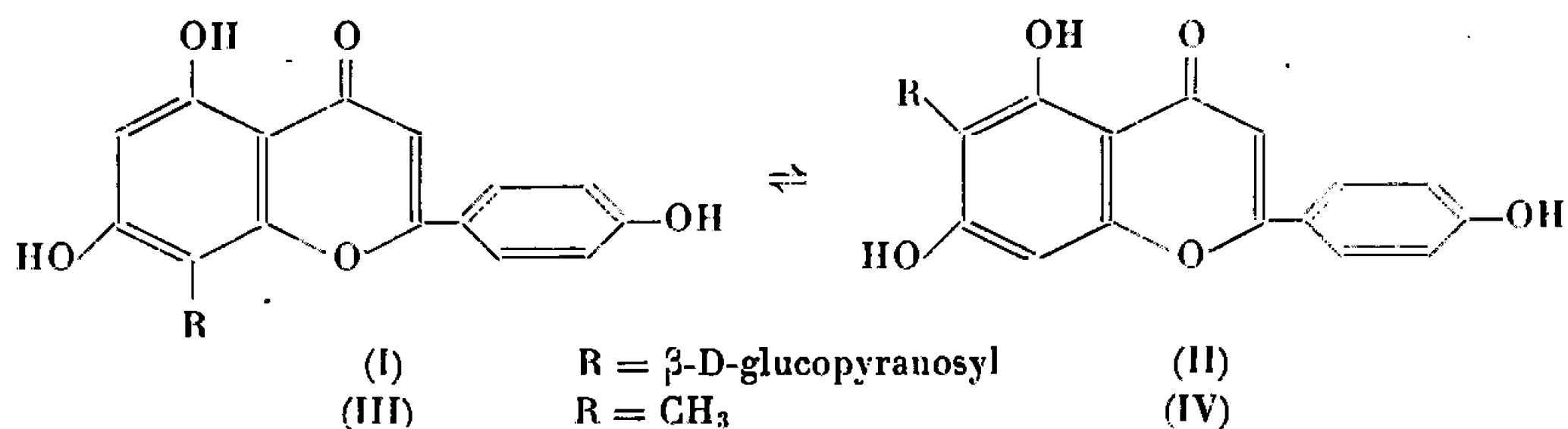


CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Wessely-Moser des trihydroxy-5.7.4' méthyl-6 et méthyl-8 flavones (méthyl-6 et méthyl-8 apigénines) dans les conditions d'isomérisation des C-glycoflavonoïdes.* Note (\*) de M. JEAN CHOPIN et M<sup>lle</sup> MICHÈLE CHADENSON <sup>(1)</sup>, présentée par M. Georges Champetier.

Les trihydroxy-5.7.4' méthyl-6 et méthyl-8 flavones ont été préparées à partir des méthyléthers synthétiques correspondants par déméthylation au chlorure d'aluminium dans le benzène. Par chauffage au reflux dans l'alcool en présence de HCl, elles subissent une isomérisation partielle comparable à celle de la vitexine et de la saponarétine dans les mêmes conditions.

Depuis les travaux de Barger <sup>(2)</sup>, Nakaoki <sup>(3)</sup> et Seikel et Geissman <sup>(4)</sup>, qui ont montré que la vitexine, C-glycoapigénine extraite du bois de *Vitex littoralis* <sup>(5)</sup> et la saponarétine, formée à côté de la vitexine dans l'hydrolyse acide de la saponarine extraite de *Saponaria officinalis* <sup>(2)</sup>, sont interconvertibles par chauffage en milieu acide, la nature de cette isomérisation a été l'objet de diverses hypothèses. Les premières d'entre elles faisaient appel à une ouverture de cycle <sup>(4)</sup> ou à une épimérisation <sup>(6)</sup> de la partie glucidique, et ce n'est que tout récemment, à la suite des travaux de Horowitz et Gentili <sup>(7)</sup> d'une part, de Koeppen <sup>(8)</sup> d'autre part, que l'hypothèse d'une transposition de Wessely-Moser s'est imposée, avec les structures (I) pour la vitexine et (II) pour la saponarétine.

Cette transposition, connue depuis longtemps <sup>(9)</sup>, résulte de la possibilité d'ouverture de l'hétérocycle pyronique et de sa recyclisation sur un autre hydroxyle phénolique <sup>(10)</sup>



et elle se manifeste généralement lors de la déméthylation iodhydrique ou bromhydrique des méthoxyflavones synthétiques, tandis qu'elle ne se produit pas au cours des déméthylations par le chlorure d'aluminium. Dans certains cas : norwogonine <sup>[(11), (12)]</sup>, wogonine <sup>(13)</sup>, elle a été réalisée avec un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acide chlorhydrique concentré, mais jamais encore avec l'acide chlorhydrique en milieu hydro-alcoolique, conditions employées pour l'isomérisation des C-glycoflavones.



Il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement dans les mêmes conditions des méthyl-8 (III) et méthyl-6 apigénines (IV), analogues respectifs de la vitexine et de la saponarétine.

Nous avons synthétisé ces flavones non encore décrites de la façon suivante :

a. par méthylation nucléaire de la dihydroxy-5.7 méthoxy-4' flavone suivant la technique employée par Goel, Jain et Seshadri <sup>(14)</sup> pour l'apigénine, nous avons obtenu la même hydroxy-5 diméthoxy-7.4' méthyl-6 flavone, récemment isolée des feuilles d'*Eucalyptus* par Lamberton <sup>(15)</sup> : F 183-184° [litt. 183-185° <sup>(14)</sup>, 187-188° <sup>(15)</sup>];  $C_{18}H_{16}O_5$ , calculé %, C 69,22; H 5,16; trouvé %, 69,28; 5,26;  $\lambda_{\max}$  277 et 332 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,24 et 4,32) (EtOH); pas de déplacement avec AcONa (pas de OH libre en 7); déplacement à 303 et 345 m $\mu$  avec  $AlCl_3$  (OH-5 libre).

La méthylation de cette flavone par un grand excès de sulfate de méthyle dans l'acétone anhydre en présence de carbonate de potassium conduit à la triméthoxy-5.7.4' méthyl-6 flavone, F 188-192°;  $C_{19}H_{18}O_5$ , calculé %, C 69,92; H 5,56; trouvé %, 69,92; 5,36;  $\lambda_{\max}$  266 et 321 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,17 et 4,38); pas de déplacement avec AcONa ou  $AlCl_3$ .

La déméthylation par le chlorure d'aluminium dans le benzène au reflux donne la *trihydroxy-5.7.4' méthyl-6 flavone* (IV), F 361° (Maq.);  $C_{16}H_{12}O_5$ , calculé %, C 67,60; H 4,26; trouvé %, 67,10; 4,50;  $\lambda_{\max}$  275 et 335 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,18 et 4,20) (EtOH); 305 et 350 m $\mu$  ( $AlCl_3$ ); 279 et 344 m $\mu$  (AcONa); 281 et 382 m $\mu$  (EtONa).

b. En appliquant la technique de condensation thermique <sup>(16)</sup> dans le nitrobenzène <sup>(17)</sup> à l'anisoylacétate d'éthyle et à l'hydroxy-2 diméthoxy-4.6 toluène <sup>(18)</sup>, nous avons obtenu avec un rendement de 30 % la triméthoxy-5.7.4' méthyl-8 flavone, F 230-231°,  $\lambda_{\max}$  270 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,34), plateau entre 309 et 340 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,24), déjà préparée par une autre voie par Evans et coll. <sup>(19)</sup>. La déméthylation de cette flavone par le chlorure d'aluminium dans le benzène au reflux conduit à la *trihydroxy-5.7.4' méthyl-8 flavone* (III), F 348° (Maq.);  $C_{16}H_{12}O_5$ , calculé %, C 67,60; H 4,26; trouvé %, 67,56; 4,41;  $\lambda_{\max}$  274, 300 et 330 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,33, 4,22 et 4,27), (EtOH); 282 m $\mu$  (AcONa); 284, 308 et 344 m $\mu$  ( $AlCl_3$ ); 285 et 330 m $\mu$  (EtONa).

Après de nombreux essais infructueux, nous avons trouvé que le mélange benzène-pyridine (80 : 20) additionné d'une goutte d'ammoniaque concentrée par 100 cm<sup>3</sup> permettait sur plaques de gel de silice G une séparation nette des deux flavones isomères :  $R_f$  0,48 (méthyl-6 apigénine) et 0,58 (méthyl-8 apigénine), la révélation étant effectuée par examen en lumière ultraviolette (taches brunes), par  $FeCl_3$  (coloration brune) ou la benzidine bisdiazotée (coloration rose pour l'isomère 6, jaune brun pour l'isomère 8). En soumettant l'un ou l'autre des isomères à un reflux



de 90 h dans un mélange HCl conc. — H<sub>2</sub>O—EtOH (1 : 3 : 8), on obtient par chromatographie du produit brut les deux taches caractéristiques des deux isomères, à peu près en égales proportions.

*Les méthyl-6 et méthyl-8 apigénines subissent donc bien la transposition de Wessely-Moser dans les conditions d'isomérisation de la vitexine et de la saponarétine, ce qui confirme la nature de cette isomérisation.*

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) Avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Andrée Hauteville.

(2) *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 1210.

(3) *J. Pharm. Soc. Japan*, 64, 1944, p. 57.

(4) *Arch. Biochem. Biophys.*, 71, 1957, p. 17.

(5) A. G. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 73, 1898, p. 1019.

(6) B. H. KOEPPEN, *Chem. and Ind.*, 1962, p. 2145.

(7) *Chem. and Ind.*, 1964, p. 498.

(8) *Z. Naturforsch.*, 196, 1964, p. 173.

(9) F. WESSELY et G. H. MOSER, *Monatsh.*, 56, 1930, p. 97.

(10) R. C. SHAH, C. R. MEHTA et T. S. WHEELER, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1555.

(11) A. C. JAIN et T. R. SESHADRI, *J. Se. Ind. Res. India*, 12 B, 1953, p. 504.

(12) R. N. IYER et K. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Se.*, 37 A, 1953, p. 630.

(13) D. MOLHO et M. C. GERPHAGNON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 607.

(14) *Proc. Indian Acad. Se.*, 48 A, 1958, p. 180.

(15) *Austral. J. Chem.*, 17, 1964, p. 692.

(16) C. MENTZER et D. PILLON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.

(17) R. TÉOULE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 423.

(18) A. MACGOOKIN, A. ROBERTSON et T. H. SIMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2021.

(19) *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3510.

(Laboratoire de Chimie biologique,

Faculté des Sciences de Lyon,

43, boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

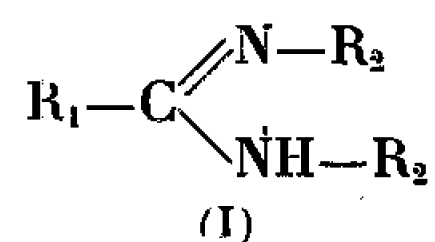


CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des thioesters de O-alcoyles : une nouvelle synthèse des amidines non substituées et N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>-disubstituées symétriques.*  
 Note (\*) de MM. PIERRE REYNAUD, ROBERT-CÉSAR MOREAU et JEAN-CLAUDE TÉTARD, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les thionesters réagissent en milieu alcoolique avec l'ammoniac ou une amine primaire (aliphatique ou aromatique) et le chlorhydrate correspondant pour conduire avec un excellent rendement au sel de l'amidine primaire ou de l'amidine N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>-dialcyl ou diarylsubstituée.

Nous avons fait connaître en 1964 une amélioration de la préparation des thionesters <sup>(1)</sup> et nous avons depuis entrepris l'étude générale de leur réactivité. Découverts indépendamment par Matsui <sup>(2)</sup> et Delépine <sup>(3)</sup> vers 1908, ils n'ont en effet que fort peu attiré l'attention des chimistes.

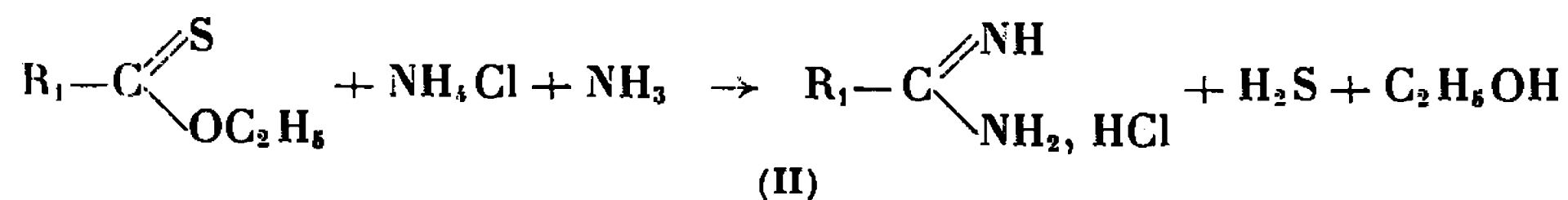
Récemment nous avons publié une étude sur leur réaction avec les amines qui conduit aux thioamides dans des conditions intéressantes <sup>(4)</sup>. Nous nous proposons de décrire brièvement ici une nouvelle propriété des thionesters : son application permet de préparer des amidines aliphatiques, arylaliphatiques et aromatiques non substituées et dans certains cas N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>-dialcyl ou diarylsubstituées de formule générale (I)



R<sub>1</sub> = alcoyle, aryle, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>;  
 R<sub>2</sub> = H, alcoyle, aryle.

Lorsqu'on chauffe, en solution alcoolique un mélange équimoléculaire d'un thioester de O-alcoyle, d'une amine et de son chlorhydrate, on observe un dégagement progressif de H<sub>2</sub>S et l'on voit disparaître peu à peu le sel d'amine lorsque celui-ci est insoluble dans l'alcool.

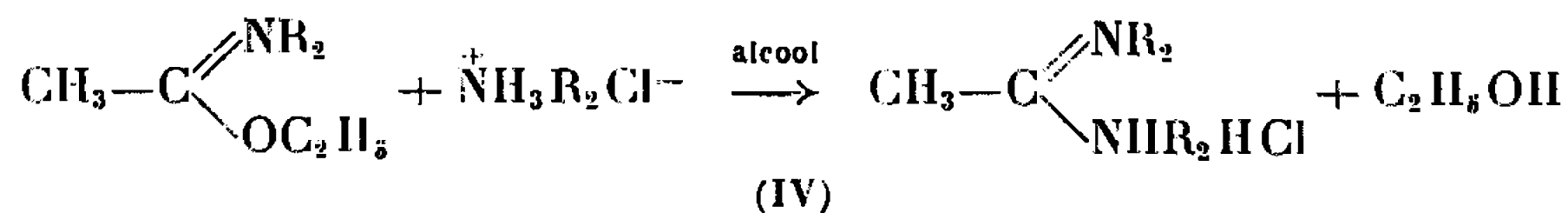
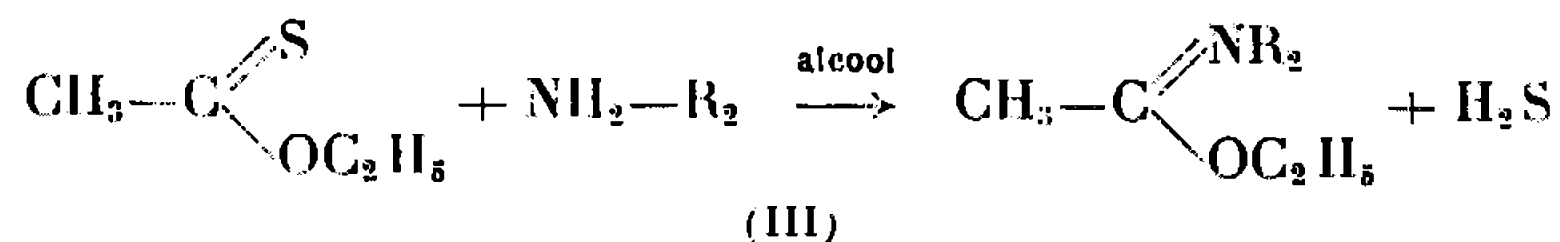
Dans certains cas, la réaction commence déjà à froid ; elle est généralement complète après 40 mn de chauffage à reflux. La coloration jaune du thionester s'efface peu à peu et l'évaporation du mélange réactionnel permet d'isoler le chlorhydrate de l'amidine avec un rendement généralement excellent ; la réaction globale est la suivante :



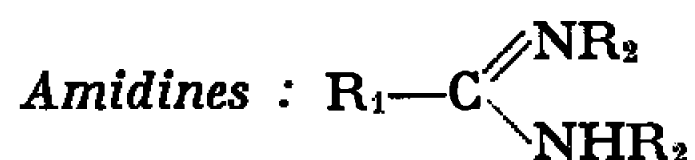
Il est intéressant de tenter d'analyser son mécanisme : nous avons pour cela, dans une première expérience, chauffé le thioacétate de O-éthyle avec le chlorure d'ammonium. Aucune réaction n'est observée, même à l'ébullition, et le thionester est récupéré. Comme, d'autre part, on note



immédiatement un dégagement de  $\text{H}_2\text{S}$  lorsqu'on mélange les trois réactifs, il faut envisager que l'amine ou l'ammoniac réagissent d'abord sur le thionester pour conduire à l'iminoester, éventuellement N-alcoylé (III), qui entre ensuite en réaction avec le sel d'amine selon (IV).



La réaction des iminoesters bases avec les sels d'amines est bien connue et constitue le deuxième temps de la réaction de Pinner (<sup>5</sup>). Il reste à vérifier que les thionesters réagissent avec les amines en milieu alcoolique pour donner des imidoesters; la seule référence trouvée dans la littérature à ce sujet est celle de Matsui (<sup>6</sup>). Cet auteur signale, sans autre détail, que les thionesters réagissent avec l'ammoniac pour conduire à des imido-

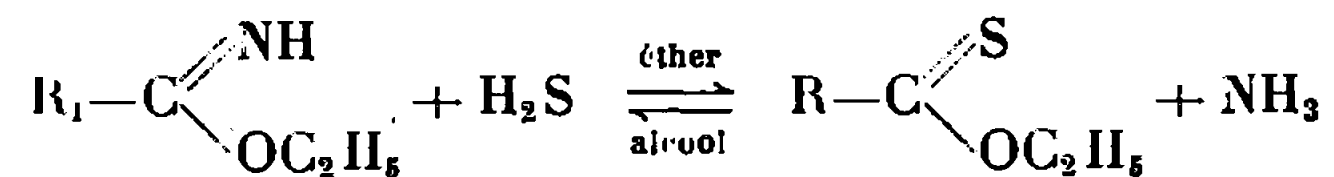


Réactifs

$\text{R}_1-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
$\text{CH}_3-\dots\dots\dots$	$\text{R}_2 = \text{H}$ Chlorhydrate, F 175° Rdt quantitatif	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ Chlorhydrate, F 218° Rdt 98 %	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ Chlorhydrate, F 214° Rdt 92 %
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\dots\dots\dots$	$\text{R}_2 = \text{H}$ Chlorhydrate, F 132° Rdt 86 %	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ Chlorhydrate hygroscopique	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ Chlorhydrate, F 177° Rdt 84 %
$\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\dots\dots\dots$	$\text{R}_2 = \text{H}$ Chlorhydrate, F 101° Rdt 88 %	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ Chlorhydrate hygroscopique	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ Chlorhydrate, F 154° Rdt 98 %
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\dots\dots$	$\text{R}_2 = \text{H}$ Caproamidine transf. en picrate, F 165° Rdt 95 %	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ Chlorhydrate hygroscopique	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ Chlorhydrate, F 129° Rdt 88 %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\dots\dots\dots$	$\text{R}_2 = \text{H}$ Phénylacétamidine transf. en picrate, F 226° Rdt 78 %	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ Chlorhydrate, F 210° Rdt 73 %	Rdt en amidine : <i>nul</i> (après 1 h de reflux); récupération du thioneste
$\text{C}_6\text{H}_5-\dots\dots\dots$	$\text{R}_2 = \text{H}$ Benzamidine transf. en picrate, F 234° Rdt 75 %	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ Chlorhydrate, F 255° Rdt 10 % (après 2 h de reflux); formation de N-méthylthiobenzamide F 79°, Rdt 42 %	Rdt en amidine : <i>nul</i> (après 2 h de reflux); récupération du thioneste



esters, cette réaction étant l'inverse de celle qui préside à leur préparation selon cet auteur.



Nous reprenons cette étude en même temps que nous poursuivons celle de l'action de mélanges mixtes d'ammoniac et de chlorhydrate d'aniline ou d'aniline et de chlorhydrate d'ammonium par exemple. Le tableau précédent, qui résume les résultats préliminaires de cette nouvelle synthèse fait ressortir quelques différences de réactivité entre les thionesters suivant la nature du radical  $R_1$  : il montre qu'en série aliphatique les thioesters de O-alcoyle réagissent régulièrement avec l'ammoniac, les amines primaires aliphatiques et aromatiques en présence d'un équivalent du chlorhydrate correspondant; toutes les amidines rapportées ont donné de bonnes analyses.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) P. REYNAUD et R. C. MOREAU, *Bull.*, 1964, p. 2999.

(<sup>2</sup>) M. MATSUI, *Mem. Coll. Se. Eng. Kyoto*, 1, 1908, p. 285-298; *Zentralblatt*, 3, 1909, p. 423.

(<sup>3</sup>) M. DELÉPINE, *Bull.*, (4), 9, 1911, p. 901.

(<sup>4</sup>) P. REYNAUD, R. C. MOREAU et J. P. SAMAMA, *Bull.*, 1965, p. 3623.

(<sup>5</sup>) L. KNORR, *Ber.*, 50, 1917, p. 229.

(<sup>6</sup>) M. MATSUI, *Mem. Coll. Se. Eng. Kyoto*, 3, 1912, p. 248.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation d'acides oxa-alcanoïques, éventuels antagonistes des acides gras.* Note (\*) de MM. BERNARD MAYER et JEAN ASSELINEAU, présentée par M. Georges Champetier.

Une série d'acides alcanoïques linéaires ayant un pont éther en position 3, 4 ou 10 (acides oxa-3, -4 ou -10 alcanoïques), ainsi que les acides oxa-3 fluoro-14 tétradécanoïque et oxa-3 tétradécène-13 oïque, ont été préparés. Quelques propriétés de ces acides sont décrites.

Il est connu que le catabolisme des acides gras par le processus de la  $\beta$ -oxydation implique une déshydrogénation de l'acide (sous forme d'ester de coenzyme A) en acide  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé. Cette métabolisation ne peut donc être réalisée que si deux atomes d'hydrogène au moins sont présents, l'un en position  $\alpha$  et l'autre en position  $\beta$ . On observe un blocage de la  $\beta$ -oxydation si deux substituants sont introduits, soit en position  $\alpha$  (<sup>1</sup>), soit en position  $\beta$  (<sup>2</sup>).

Dans le but d'obtenir un résultat similaire avec un minimum de déformation de la chaîne aliphatique, nous avons préparé une série d'acides dans lesquels un méthylène est remplacé par un atome d'oxygène. L'angle C—O—C ( $111^\circ$  dans l'éther diméthylique) est voisin de l'angle C—C—C ( $112^\circ$  dans le propane), et la longueur de la liaison C—O ( $1,43 \text{ \AA}$ ) voisine de celle de la liaison C—C ( $1,54 \text{ \AA}$ ). Ces acides peuvent être désignés par le nom de l'acide alcanoïque correspondant, précédé de oxa- $x$ ,  $x$  représentant la position de l'oxygène dans la chaîne carbonée comptée à partir du carboxyle.

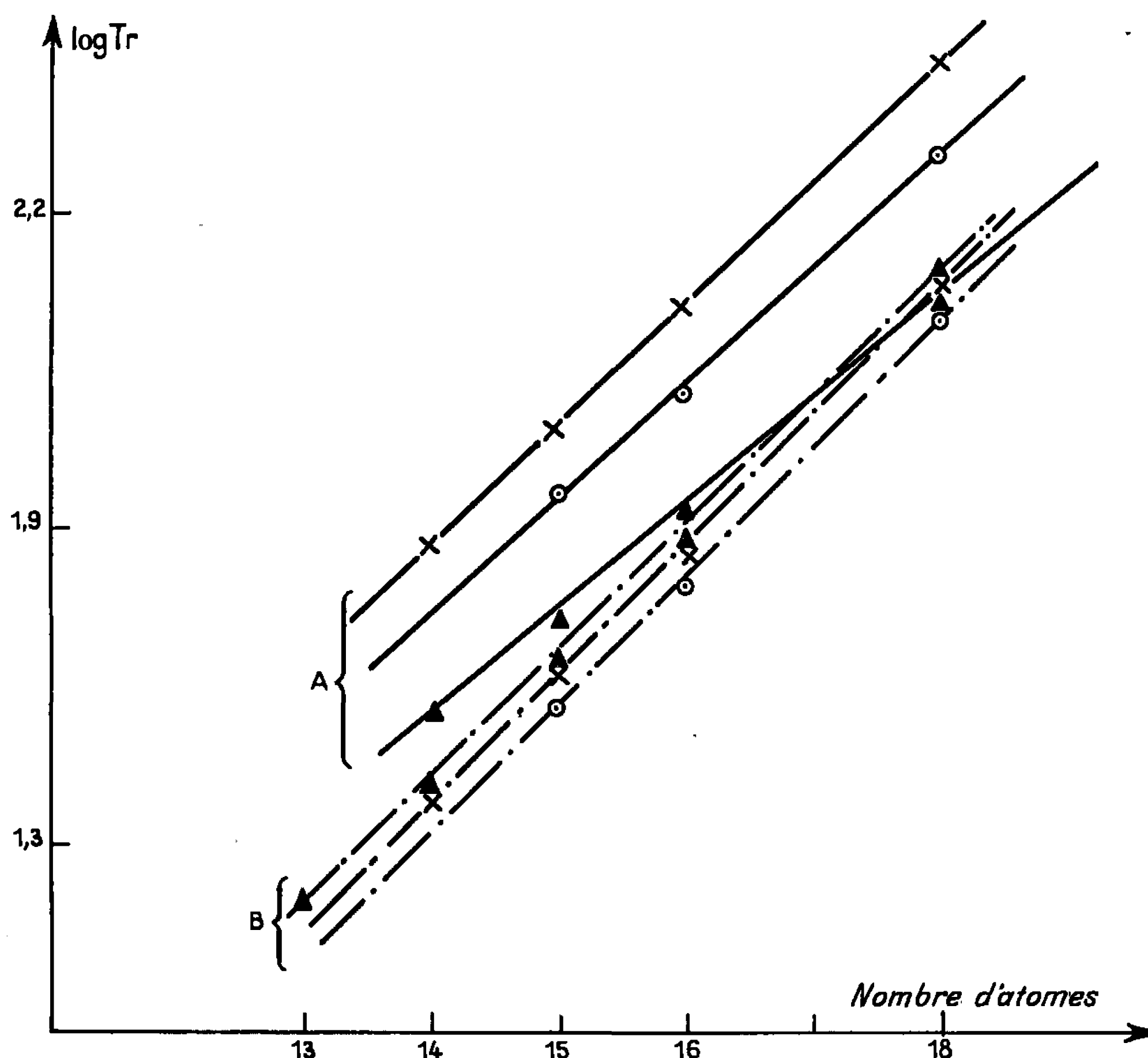
Étant donné que la métabolisation par  $\beta$ -oxydation d'un acide oxa-alcanoïque possédant son atome d'oxygène à l'intérieur de la chaîne conduira à un acide oxa-3 ou oxa-4 alcanoïque (selon la position impaire ou paire de l'atome d'oxygène dans l'acide initial), nous avons limité notre étude à ces deux types d'acides. Les acides oxa- $x$  alcanoïques ( $x > 4$ ) peuvent être préparés par rallongement de la chaîne d'un acide oxa-4 alcanoïque approprié; un exemple est donné ici dans la préparation de l'acide oxa-10 octadécanoïque (I), qui peut jouer le rôle d'antagoniste de l'acide stéarique dans la déshydrogénation de ce dernier en acide oléique.

*Préparation.* — Les acides oxa-3 tétradécanoïque, pentadécanoïque et hexadécanoïque ont été préparés avec un rendement d'environ 70 % (par rapport au chloracétate de sodium) par condensation d'un alcoolate de sodium avec le chloracétate de sodium dans un excès de l'alcool correspondant, selon la méthode utilisée par Rule et coll. (<sup>3</sup>) pour la synthèse de termes ayant une longueur de chaîne de 6 à 11 atomes. Pour obtenir les acides oxa-3 alcanoïques à longueur de chaîne plus élevée, il s'est avéré indispensable de travailler dans un solvant autre que l'alcool en



excès. Les acides oxa-3 octadécanoïque, heneicosanoïque et hexacosanoïque ont été obtenus avec des rendements de 35 à 50 % (par rapport à l'alcool ayant réagi) par action du chloracétate de sodium sur l'alcoolate correspondant, en proportions stœchiométriques, au sein du monoglyme.

Par réaction des chlorures d'acides oxa-3 alcanoïques sur le diazométhane (<sup>1</sup>), les diazoétones sont obtenues en mauvais rendement, et



Temps de rétention (Tr) des oxa-alcanoates de méthyle  
(en chromatographie en phase gazeuse) en fonction du nombre d'atomes de l'acide.

- ▲ Acides alcanoïques;
- × » oxa-3 alcanoïques;
- » oxa-4 alcanoïques.

A. Colonne 5 % D. E. G. S.

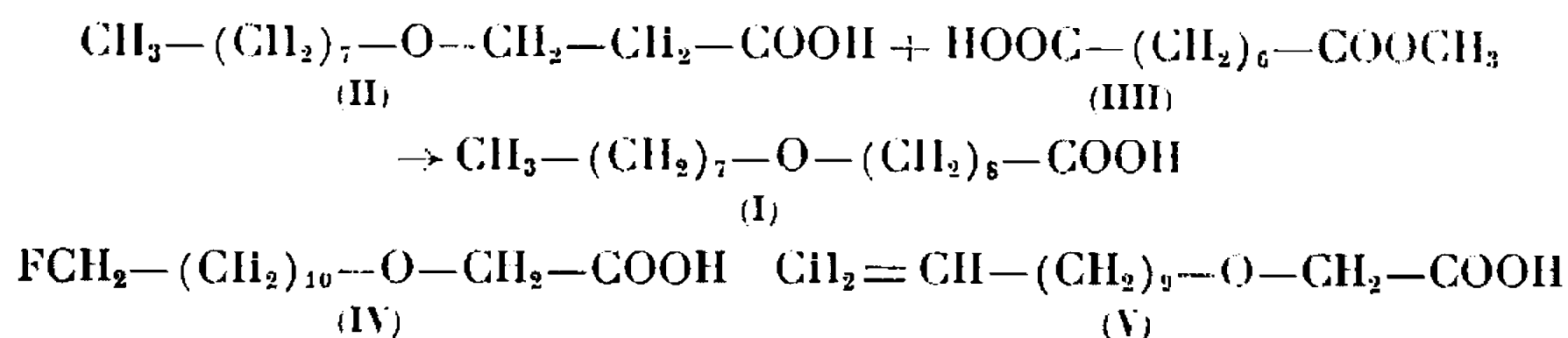
B. Colonne 5 % caoutchouc de silicone + Carbowax 20 M.

leur transformation en acide oxa-4 alcanoïque n'a pas pu être réalisée d'une manière préparative.

Les acides oxa-4 dodécanoïque, pentadécanoïque, hexadécanoïque et octadécanoïque ont été préparés avec un rendement d'environ 50 % (par rapport à l'alcool) par action du  $\beta$ -bromopropionate de sodium sur l'alcoolate approprié.



L'acide oxa-10 octadécanoïque (I) a été préparé par réaction électrolytique selon Kolbe <sup>(5)</sup> de l'acide oxa-4 dodécanoïque (II) avec le mi-ester méthylique de l'acide subérique (III).



*Propriétés.* — Les points de fusion des acides oxa-alcanoïques sont inférieurs à ceux des acides alcanoïques correspondants (voir tableau).

Points de fusion (°C) d'acides oxa-alcanoïques et de leurs dérivés (\*).

	Nombre d'atomes dans la chaîne.						
	12.	14.	15.	16.	18.	21.	26.
<i>Acides libres :</i>							
Acide alcanoïque . . . . .	43,7	54,4	52,5	62,9	69,6	74,3	87,8
» oxa-3 alcanoïque...	—	41,5-42,5	43-44 (**)	56-57	63-64	69-70	82-83
» oxa-4 alcanoïque...	Liquide	—	36-38	48,5	61-62	—	—
» oxa-10 alcanoïque..	—	—	—	—	39-40	—	—
» thia-3 alcanoïque...	53,4 (?)	63 (?)	61-62 (*)	—	—	—	—
	Amide.				Ester méthylique.		
Dérivés.							
Acide alcanoïque . . . . .	110	105-107	103,6-104	106-107	38,7-39,5	47,2	62,9
» oxa-3 alcanoïque...	—	86,5-87,5	94-95	95,5-96	17-17,5	34,5-35,5	60-61
» oxa-4 alcanoïque...	65-66	—	—	79-80	20,5-21,5	—	—

(\*) Les composés mentionnés dans ce tableau présentent une composition centésimale en accord avec la théorie.

(\*\*) L'ester méthylique de l'acide oxa-3 pentadécanoïque a déjà été préparé <sup>(9)</sup>.

En outre, on peut observer, dans le cas des acides oxa-octadécanoïques un abaissement du point de fusion lorsque l'atome d'oxygène passe de la position 3 à 4, puis à 10.

Les acides oxa-alcanoïques sont facilement inclus dans l'urée (dans le mélange méthanol-acétate d'éthyle 70 : 30), et fournissent des composés d'inclusion résistants au lavage par le solvant d'inclusion [ce qui n'est pas le cas du composé d'inclusion de l'éther di-*n*-hexylique <sup>(6)</sup>].

Le comportement en chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques des acides oxa-3 et oxa-4 alcanoïques par rapport aux esters des acides alcanoïques correspondants a été étudié. Les résultats, rassemblés dans la figure, montrent que sur colonne à garnissage non polaire (caoutchouc de silicone 5 % sur Chromosorb W préalablement rendu inerte par du Carbowax 20 M), les esters d'acides oxa-3 alcanoïques sont élués avant les esters d'acides oxa-4 alcanoïques, eux-mêmes élués avant les esters alcanoïques correspondants. Le résultat inverse est obtenu sur colonne à garnissage polaire (polysuccinate de diéthylèneglycol 5 % sur



chromosorb W). Il en résulte que la présence d'esters oxa-3 ou oxa-4 alcanoniques dans un mélange d'esters banaux peut être facilement détectée par cette méthode, lors d'études de leur métabolisme.

En chromatographie d'adsorption sur colonne, l'acide oxa-3 octadécanoïque est plus fortement adsorbé que l'acide octadécanoïque sur acide silicique, et les oxa-3 alcanates de méthyle sont plus fortement adsorbés sur alumine que les alcanates correspondants. En chromatographie sur couches minces (gel de silice G-Merck), les acides octadécanoïque, oxa-3, -4 ou -10 octadécanoïques présentent respectivement les  $R_f$  0,44, 0,0, 0,12 et 0,35 (solvant de développement : éther de pétrole-éther 3 : 7), tandis que leurs esters méthyliques présentent les  $R_f$  respectifs : 0,63, 0,31, 0,28 et 0,32 (solvant : éther de pétrole-éther 95 : 5). Il est remarquable que les trois acides oxa-octadécanoïques isomères se séparent très bien sous forme d'acide libre, mais montrent des  $R_f$  très voisins sous forme d'ester méthylique. Cette différence de comportement peut être mise en parallèle avec les différences de formation de liaisons hydrogène intramoléculaires que montrent les spectres infrarouges mesurés sur des solutions de concentrations décroissantes (0,07 à 0,007 M).

Signalons encore que, dans le but de faire disparaître simultanément les possibilités de catabolisation de ces acides par  $\beta$ -oxydation et par  $\omega$ -oxydation, les acides oxa-3 fluoro-14 tétradécanoïque (IV) ( $F$  43-44°) et oxa-3 tétradécène-13 oïque (V) (ester méthylique :  $n_D^{20}$  1,4450) ont été préparés respectivement à partir de fluoro-11 undécanol-1 avec un rendement de 32 % et de undécène-10-ol-1 avec un rendement de 62 %.

Des essais d'inhibition enzymatique avec ces divers acides sont actuellement en cours.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(1) S. BERGSTRÖM, B. BORGSTRÖM, N. TRYDING et G. WESTÖÖ, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 604.

(2) F. L. M. PATTISON et R. G. WOOLFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2308.

(3) H. G. RULE, W. HAY, et J. PAUL, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1347.

(4) W. E. BACHMANN et W. S. STRUVE, *Organic Reactions*, John Wiley and son, New York, I, p. 38-63.

(5) NGUYEN DINH-NGUYEN, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 585.

(6) R. P. LINSTAD et M. WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2987.

(7) B. SMITH et S. HERNESTAM, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1111.

(8) L. RAPOPORT, A. SMITH, et M. S. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 693.

(9) E. A. FALCO, P. B. RUSSEL et G. H. HITCHINGS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3753.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Institut de Physiologie, 84, Grande-Rue-Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.)



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés thermodynamiques du mélange de sels fondus*  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ . Note (\*) de MM. YOSHIO NAKAMURA et JEAN BRENET, présentée par M. Louis de Broglie.

Les propriétés thermodynamiques du système en fusion  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$  ont été déterminées à partir des mesures de forces électromotrices de piles galvaniques. Ce système est caractérisé par une entropie d'excès et une enthalpie d'excès positives.

La mesure de la force électromotrice des piles galvaniques est une méthode très utile pour accéder aux données thermodynamiques. Dans cette étude nous avons employé la double pile suivante :

(1)  $\text{Cl}_2$  (graphite)/ $\text{PbCl}_2/\text{Pb}/\text{PbCl}_2\text{—ZnCl}_2/\text{Cl}_2$  (graphite),

les sels et le métal étant à l'état liquide. Cette pile présente des avantages sur les piles de concentration du fait de l'absence de potentiel de jonction

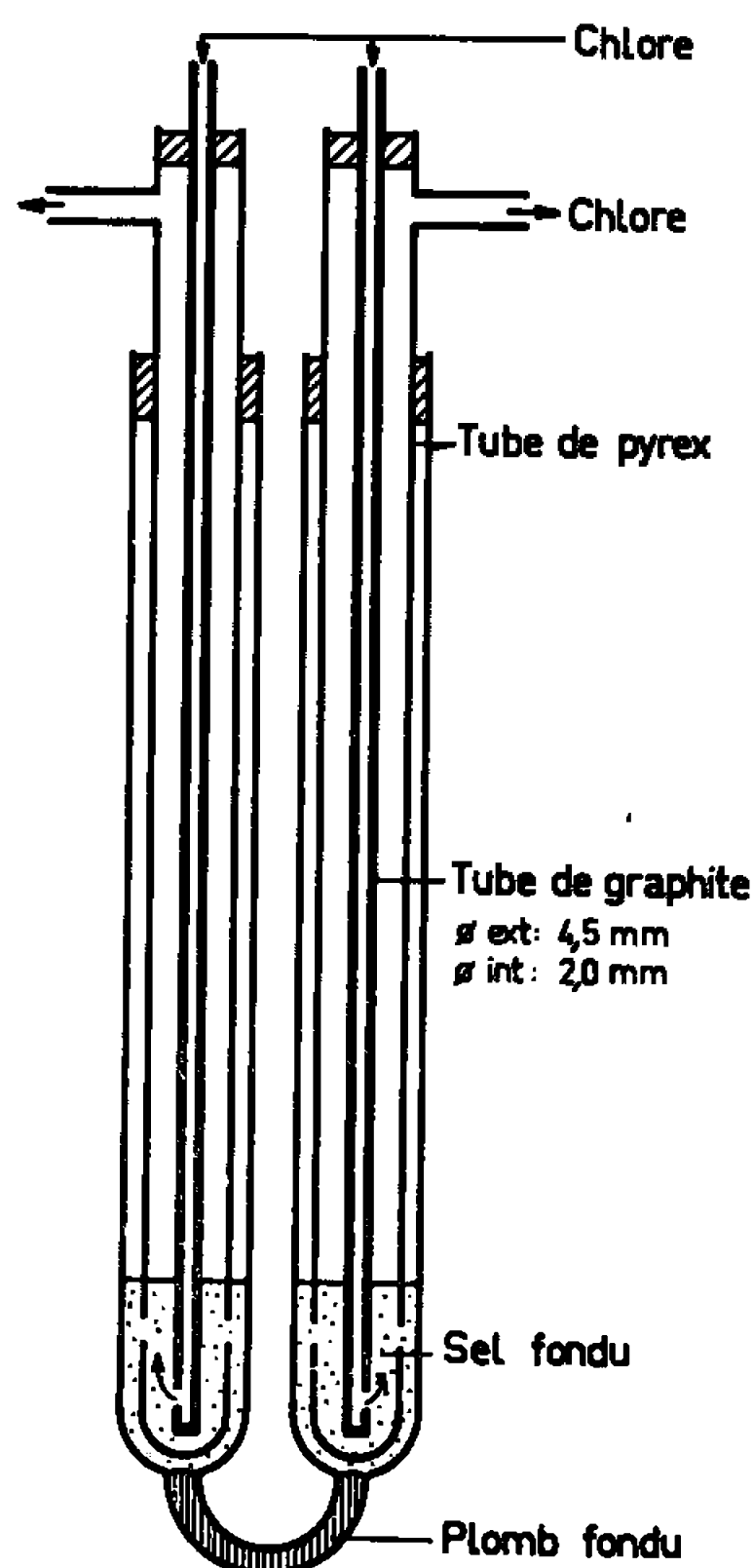


Fig. 1.

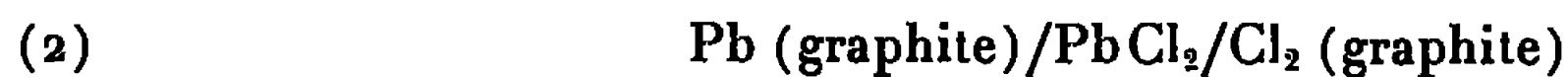
liquide, tout en permettant d'obtenir directement la différence de f. é. m. de deux piles de formation.

La figure 1 montre la cellule que nous avons utilisée dans nos mesures. Un canal creusé dans les électrodes de graphite qui plongent dans le bain



permet d'effectuer un barbotage de chlore. Les écarts de mesures faites à partir du chlore préparé par électrolyse de chlorure de plomb fondu ou à partir de chlore d'origine commerciale déshydraté restent dans la limite des erreurs expérimentales. Nous avons donc adopté pratiquement le chlore commercial déshydraté. Les sels ont été purifiés par fusion et barbotage des vapeurs d'acide chlorhydrique et d'argon. Les mesures ont été effectuées dans le domaine de température de 500 à 620°.

En vue de vérifier la réversibilité de l'électrode à chlore, nous avons mesuré la f. é. m. de la pile de formation suivante :



et nous avons

$$E^0 = 1,271 - 0,000584 (t - 500) \text{ volt } (t^\circ\text{C}).$$

Ce résultat se situe dans le domaine des valeurs indiquées par plusieurs auteurs <sup>(1)</sup>.

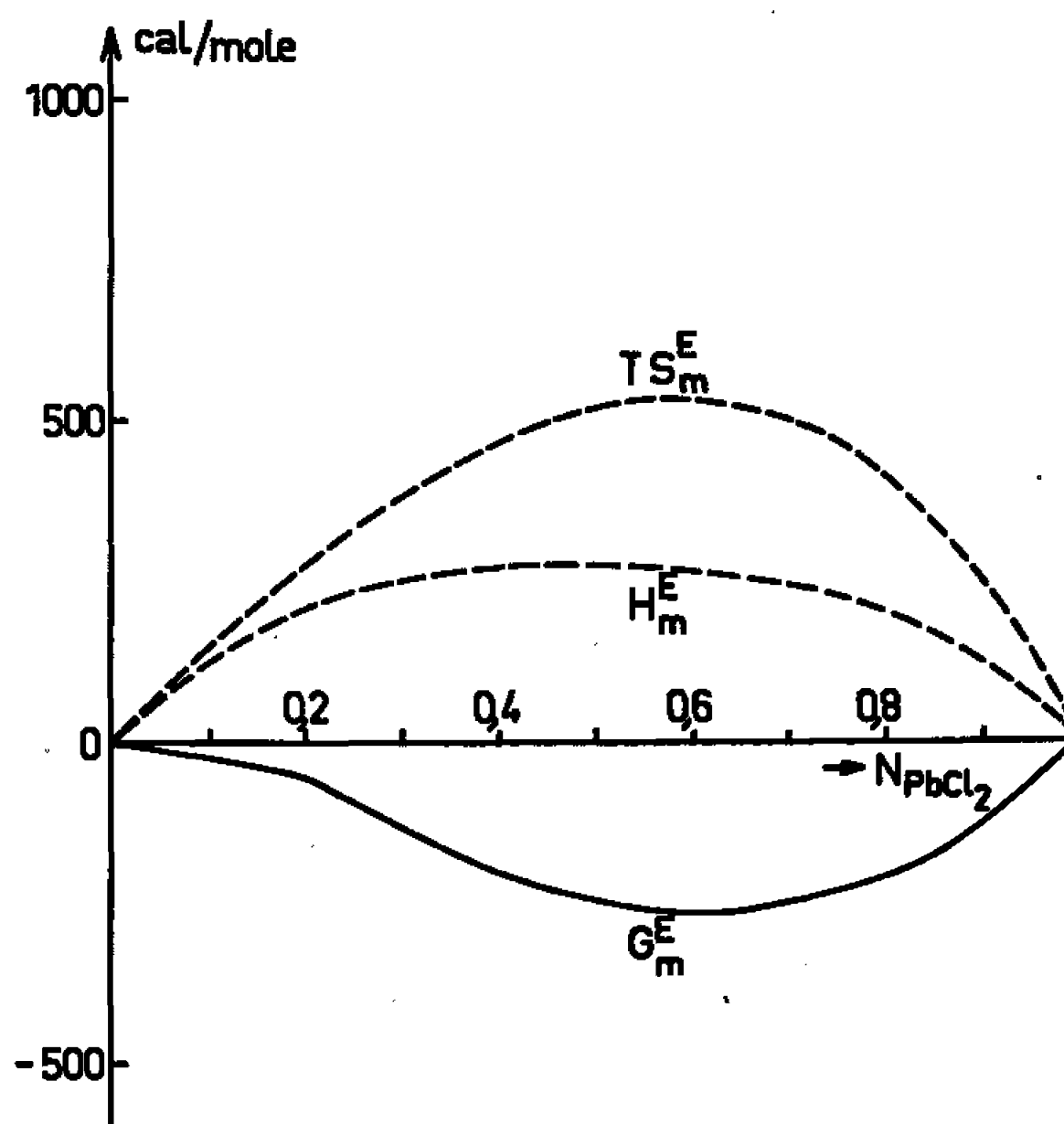


Fig. 2.

La mesure du potentiel d'asymétrie de la pile (1) avec le chlorure de plomb pur dans les deux compartiments qui sont ainsi identiques nous donne  $\pm 1$  mV. Le degré de pureté des produits utilisés peut contribuer à l'établissement de ce potentiel d'asymétrie. Cependant nous pensons que le gradient de température dans la cellule apporte la contribution la plus importante à cette valeur : le pouvoir thermoélectrique du système  $\text{Cl}_2\text{ / PbCl}_2\text{ / Cl}_2$  étant de l'ordre de 600  $\mu\text{V}$  par degré.



L'enthalpie libre, l'entropie et l'enthalpie partielles molaires du chlorure de plomb,  $\Delta\bar{G}_{\text{PbCl}_2}$ ,  $\Delta\bar{S}_{\text{PbCl}_2}$  et  $\Delta\bar{H}_{\text{PbCl}_2}$  sont liées à la f. é. m., E et au coefficient de température,  $dE/dT$ , de la pile (1) par les équations

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G}_{\text{PbCl}_2} &= -2FE, \\ \Delta\bar{S}_{\text{PbCl}_2} &= 2F\left(\frac{dE}{dT}\right), \\ \Delta\bar{H}_{\text{PbCl}_2} &= 2F\left\{T\left(\frac{dE}{dT}\right) - E\right\},\end{aligned}$$

F désignant la constante de Faraday.

Les valeurs de E,  $dE/dT$ ,  $\Delta\bar{G}_{\text{PbCl}_2}$  et  $\Delta\bar{S}_{\text{PbCl}_2}$  sont données dans le tableau I. Nous pouvons comparer nos résultats avec ceux de Watcher et Hildebrand (2) sur le même système, qui n'ont donné toutefois que les enthalpies libres partielles molaires du chlorure de plomb, à 500°C et  $N_{\text{PbCl}_2}$  égale à 0,5.

TABLEAU I.  
Résultats expérimentaux à 500°C.

Fraction molaire de $\text{PbCl}_2$ .	E (mV).	$\frac{dE}{dT}$ (mV/100°).	$-\Delta\bar{G}_{\text{PbCl}_2}$ (cal/mole).	$\Delta\bar{S}_{\text{PbCl}_2}$ (u. é.).
0,191.....	67,5	10,9	3 030	4,9
0,368.....	46,3	6,9	2 140	3,2
0,414.....	40,7	6,3	1 880	2,9
0,514.....	31,2	4,4	1 440	2,0
0,615.....	22,4	3,4	1 030	1,6
0,758.....	11,6	2,0	540	0,9

On a alors

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G}_{\text{PbCl}_2} &= -1620 \text{ cal/mole} && \text{(Watcher et Hildebrand),} \\ \Delta\bar{G}_{\text{PbCl}_2} &= -1500 \text{ cal/mole} && \text{(notre résultat).}\end{aligned}$$

Notre étude réalisée sur tout un domaine de concentration en  $\text{PbCl}_2$  et sur un domaine de température de 500 à 620°C, nous permet en outre, de calculer les grandeurs d'excès pour l'enthalpie libre,  $G_m^E$ , l'entropie  $S_m^E$  et l'enthalpie  $H_m^E$ , à partir des grandeurs partielles molaires pour le chlorure de plomb et celles pour le chlorure de zinc résultant de l'intégration graphique de l'équation de Gibbs-Duhem. Les valeurs à 500°C de  $G_m^E$ ,  $S_m^E$  et  $H_m^E$  en fonction de la concentration sont données dans la figure 2. Nous avons obtenu des valeurs négatives de  $G_m^E$  et des valeurs positives de  $S_m^E$  et  $H_m^E$ .

Une mesure calorimétrique sur ce système permettrait une connaissance plus exacte de l'entropie d'excès du mélange par la combinaison avec nos valeurs de l'enthalpie libre d'excès.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) T. B. WARNER et R. L. SEIFERT, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1034 et *loc. cit.*

(2) A. WATCHER et J. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4655.

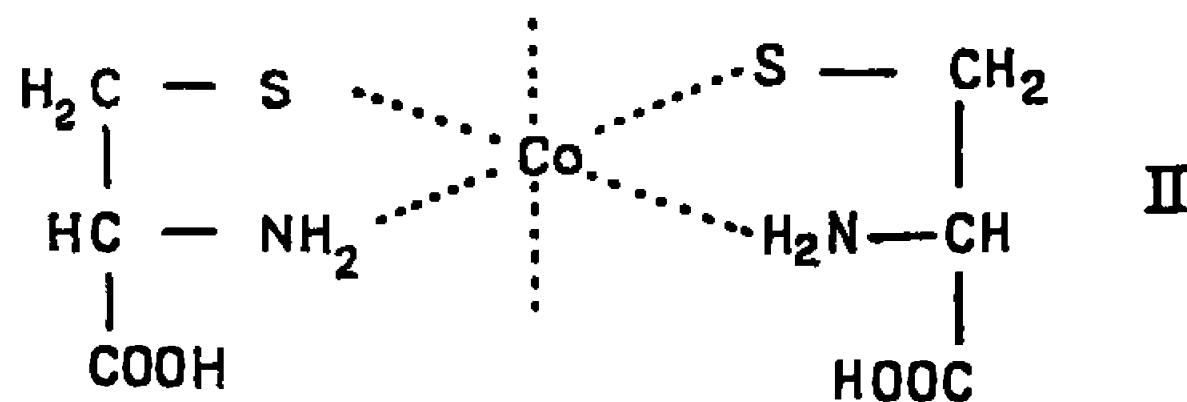


CHIMIE PHYSIQUE. — *Équation de la vague polarographique catalytique de substances organiques à molécules complexes.* Note (\*) de M. AURELIAN CĂLUȘARU, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une première Note (7) on a vérifié expérimentalement l'équation de la vague polarographique catalytique pour le système cobalt-nitrohydroxylamine.

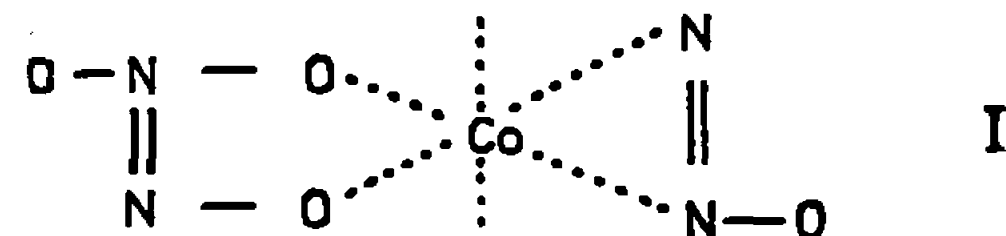
Si l'on essaie de vérifier expérimentalement la même équation dans le cas de la cystéine, on rencontre une difficulté : l'effet catalytique se produit pour des concentrations très petites en cystéine et il n'est pratiquement pas possible d'observer des modifications de la hauteur de la vague du cobalt; il n'est donc pas possible de déterminer directement la concentration du complexe cobalt-cystéine, ayant des propriétés catalytiques. D'autre part la littérature ne donne aucune indication précise sur la nature de ce complexe.

Dans le présent travail on considère que la portion catalytique-active du complexe cobalt-cystéine est représentée par le groupement bichélatique :



les quatre liaisons de coordination libres de schéma (II) pouvant lier soit des molécules d'ammonium, soit des molécules d'eau. Les considérations à la base de l'établissement de cette formule sont les suivantes :

1° dans le cas de la nitrohydroxylamine (1) on a établi d'une manière certaine que le groupement bichélaté du complexe cobalt-nitrohydroxylamine est la cause de l'effet catalytique :



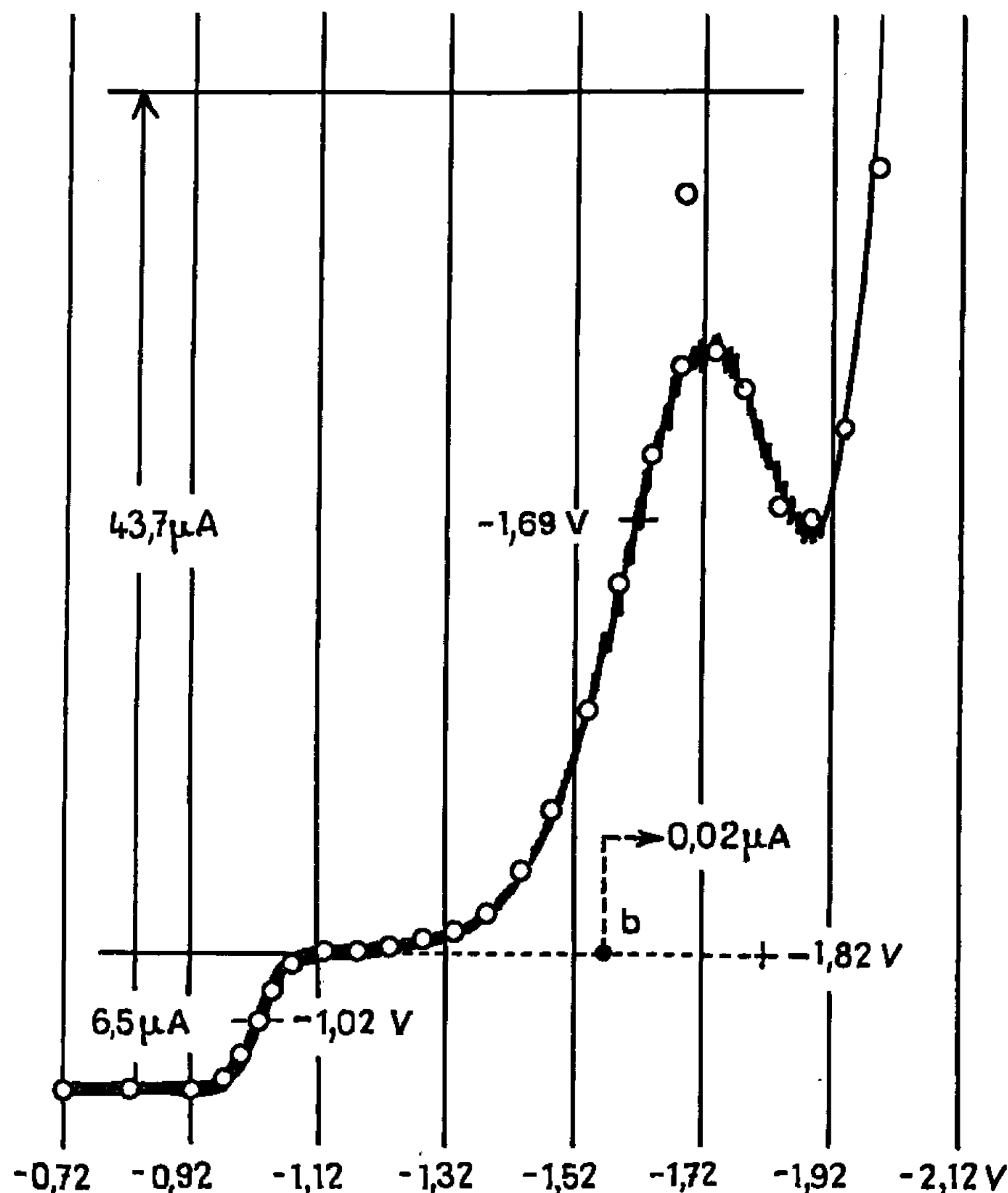
2° l'activité catalytique de la cystéine est supprimée si l'on attache à l'atome de soufre un groupe alkylique, en utilisant un sel de l'acide mono-iodacétique (2);

3° l'activité catalytique de la cystéine est aussi supprimée après le blocage du groupe amino avec un autre groupe (par exemple en N, N-diacétylcystéine), tandis que l'estérification du carboxyle (en diéthylester de la cystéine) n'a pratiquement pas un effet visible sur la vague catalytique (3);



4<sup>o</sup> même pour des concentrations très faibles en ligand (cystéine) la formation des complexes bichélatiques est possible.

L'étude du système cobalt-nitrohydroxylamine a montré que le complexe bichélaté correspondant existe à une concentration voisine de la concentration analytique en nitrohydroxylamine (<sup>1</sup>); les grandes déviations



Polarogramme expérimental et points calculés au moyen de l'équation (8) de la Note précédente (7) pour la solution :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $10^{-3}$  M; cystéine,  $3,33 \cdot 10^{-5}$  M;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,1 M;  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 M; gélatine, 0,01 %. Potentiel de départ : -0,72 V; 200 mV/absc.; anode E. S. C.,  $m = 2,73 \text{ mgs}^{-1}$ ;  $t_1 = 3 \text{ s}$ ;  $h = 85 \text{ cm}$ .

- (a) Courbe catalytique dans l'hypothèse du complexe actif non déchargeable;  
 (b) Vague du complexe monochélaté cobalt-cystéine dans le cas de l'absence de la décharge catalytique de l'hydrogène.

commencent à des concentrations relativement élevées ( $6 \cdot 10^{-4}$  en  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ). Pour une concentration en cystéine de l'ordre de  $10^{-5}$ , on peut donc considérer que le complexe bichélaté avec le cobalt a pratiquement la même concentration que la cystéine.

Dans le cas d'une concentration en cystéine de  $3,33 \cdot 10^{-5}$ , on a calculé qu'à la décharge du cobalt dans le complexe bichélaté (II) correspond un courant approximatif de  $0,108 \mu\text{A}$ .



L'équation de la vague polarographique catalytique, déduite dans la Note précédente (<sup>7</sup>), est vérifiée ici dans les conditions suivantes :  $\text{Co}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$ , cystéine  $3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH} 0,1 \text{ M}$ , gélatine  $0,01 \%$  (*figure*), on a tracé le polarogramme expérimental et les points calculés à l'aide de l'équation théorique [équation (8) de la Note précédente (<sup>7</sup>)]. Sur la même figure la courbe supérieure *a* représente la vague catalytique dans l'hypothèse du complexe actif non déchargeable. Par suite de la sensibilité relativement petite du galvanomètre, utilisé pour l'enregistrement du polarogramme de la figure 1, la vague que donnerait le complexe en l'absence d'une décharge catalytique de l'hydrogène est trop petite et on ne peut pratiquement distinguer que la ligne *b*. La figure 1 montre un très bon accord entre les points calculés théoriquement et le polarogramme expérimental.

Les autres valeurs numériques utilisées dans le calcul sont les suivantes :  $\varepsilon_{\text{Co}}^{1/2} = -1,02 \text{ V}$  (expérimental),  $i'_{\text{Co}} = 6,5 \mu\text{A}$  (expérimental),  $\alpha_1 = 1,2$  (déduit de la pente du polarogramme),  $n_1 = 2$  (valence du cobalt dans le complexe ammoniacal),  $\varepsilon_k^{1/2} = -1,82 \text{ V}$  (par approximation successive autour de la valeur du potentiel de demi-vague, correspondant à la portion descendante de la vague catalytique),  $i'_k = 0,108 \mu\text{A}$ ,  $\alpha_2 = 0,4$  (déduit de la pente de la portion descendante de la vague catalytique, *fig. 1*),  $n_2 = 2$  (nombre de charges nécessaires pour la décharge du cobalt du complexe avec la cystéine),  $\varepsilon_c^{1/2} = -1,69 \text{ V}$  (par approximation successive autour de la valeur du potentiel au maximum de la vague catalytique),  $N = 740$  ions d'hydrogène déchargés par molécule de complexe (déduit par approximation successive de la hauteur de la vague catalytique),  $\alpha_3 = 0,8$  (déduit de la pente ascendante de la vague catalytique),  $n_3 = 1$  (valence de l'hydrogène),  $zc = 31,5$  (calculé),  $\varepsilon_{\text{el}}^{1/2} = -2,0 \text{ V}$  (par approximation autour de la valeur  $-1,95 \text{ V}$ , correspondant à la partie supérieure de l'électrolyte de base),  $n_4 = 1$  (valence de l'ammonium). Pour  $RT/F$  on a utilisé la valeur courante de  $0,058 \text{ V}$ .

La valeur anormale  $\alpha_1 = 1,2$  peut être expliquée en tenant compte du fait que la vague du cobalt est dédoublée en présence de la cystéine et la séparation entre les vagues ne devient visible que dans des conditions spéciales (<sup>4</sup>).

De la vérification expérimentale de l'équation de la vague polarographique catalytique dans le cas de la nitrohydroxylamine et de la cystéine, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° le potentiel de demi-vague de la vague catalytique de l'hydrogène dépend de la structure du complexe ayant des propriétés catalytiques ( $\varepsilon_c^{1/2} = -1,47 \text{ V}$  pour la nitrohydroxylamine et  $\varepsilon_c^{1/2} = -1,69 \text{ V}$  pour la cystéine);

2° le coefficient de transfert de la décharge catalytique de l'hydrogène dépend aussi de la structure du complexe qui produit la décharge ( $\alpha_3 = 1$  pour la nitrohydroxylamine et  $\alpha_3 = 0,8$  pour la cystéine).



Ces conclusions permettent d'expliquer la nature d'une vague catalytique double ou d'une vague catalytique d'ordre  $n$  : la vague catalytique est double <sup>(5)</sup> (la première vague appartenant à un complexe de type I et la seconde à un complexe de type II), triple <sup>(6)</sup> ou d'ordre  $n$ , lorsqu'en solutions sont présents deux, trois ou  $n$  complexes différents du cobalt. Les vagues catalytiques seront multiples dans le cas des substances organiques ayant une molécule très compliquée, comme les albumines, les enzymes et les aminoacides, où il y a toujours un grand nombre de groupes complexants.

L'équation générale d'une vague d'ordre  $n$  est

$$(1) \quad \bar{i}_t = \bar{i}_{Co} + \sum_{K=1}^{K=n} K \bar{i}_k + \sum_{K=1}^{K=n} K \bar{i}_c + \bar{i}_{el},$$

où  $\bar{i}_t$  est le courant moyen total,  $\bar{i}_{Co}$  le courant moyen du complexe ammoniacal,  $\bar{i}_k$  le courant moyen du complexe catalytique actif,  $\bar{i}_c$  le courant moyen catalytique et  $\bar{i}_{el}$  le courant moyen de l'électrolyte de base. Si on substitue à la place de ces courants les valeurs indiquées dans la Note précédente <sup>(7)</sup> on obtient la forme développée d'une vague catalytique d'ordre  $n$  :

$$(2) \quad \bar{i}_t = \frac{\bar{i}_{Co}^l}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_{Co}^{\frac{1}{2}}\right) \frac{F}{RT}}} + \sum_{K=1}^{K=n} \frac{K \bar{i}_k^l}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_k^{\frac{1}{2}}\right) \frac{F}{RT}}} + \sum_{K=1}^{K=n} \left\{ \left[ \frac{I}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_k^{\frac{1}{2}}\right) \frac{F}{RT}}} \right] \frac{K N \frac{\bar{i}_k^l}{K n_2}}{1 + e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_k^{\frac{1}{2}}\right) \frac{F}{RT}}} \right\} + z_c e^{\left(\varepsilon - \varepsilon_{el}^{\frac{1}{2}}\right) \frac{F}{RT}}.$$

Les notations utilisées dans cette équation ont été définies dans la Note précédente <sup>(7)</sup>.

(\*) Séance du 24 janvier 1966.

<sup>(1)</sup> A. CĂLUȘARU et J. KŮTA, *Nature*, 207, 1965, p. 750; *Elektrochemische Methoden und Prinzipien in Molekular-Biologie* (Symposium, Iéna, mai, 1965); *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* (sous presse).

<sup>(2)</sup> R. BRDIČKA, *Nature*, 139, 1937, p. 1020; *Research*, London, 1, 1947, p. 25.

<sup>(3)</sup> H. SUNAHARA, *Rev. Polarography* (Kyoto), 9, 1961, p. 165.

<sup>(4)</sup> M. ZIELINSKI et J. KŮTA, *Elektrochemische Methoden und Prinzipien in Molekular-Biologie* (Symposium, Iéna, mai, 1965); J. KŮTA, *Ibid.*

<sup>(5)</sup> R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 5, 1933, p. 112.

<sup>(6)</sup> G. RUTTKAY-NEDECKY, *Biochim. Bioph. Acta*, 26, 1957, p. 455; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 28, 1963, p. 585 et 29, 1964, p. 1809.

<sup>(7)</sup> A. CĂLUȘARU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 4.

(Institut de Polarographie J. Heyrovsky,  
Académie Tchèqueoslovaque des Sciences,  
Vlaská 9, Prague 1, Tchécoslovaquie.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique des radicaux formés par irradiation  $\gamma$  à 77°K de composés nitrés.* Note (\*) de M. CLAUDE CHACHATY, présentée par M. Francis Perrin.

L'irradiation  $\gamma$  en phase solide, des nitroalcanes en  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  conduit en plus de  $NO_2$ , à deux types de radicaux dont les spectres sont respectivement interprétables par la localisation de l'électron non apparié sur le groupe nitro ( $RNO_2^-$  ou  $RNO_2H$ ) et sur le carbone adjacent à ce groupe ( $R-\dot{C}HNO_2$ ). Le spectre du nitrobenzène irradié en solution dans un verre organique correspond à  $C_6H_5\dot{N}O_2H$ .

Les nombreux travaux sur la résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) de radicaux provenant des composés nitrés ont été essentiellement consacrés aux anions  $RNO_2^-$  produits par réduction chimique ou électrochimique en phase liquide.

Nous nous sommes proposé d'étudier les spectres R. P. E. d'autres types de radicaux nitrés, produits par irradiation  $\gamma$  à 77°K des nitroalcanes les plus simples ainsi que du nitrobenzène, purs ou en solution 0,1 et 0,5 M dans certains verres organiques polaires.

Le spectre R. P. E. du nitromethane pur irradié aux  $\gamma$  à 77°K a fait l'objet d'une publication antérieure (<sup>1</sup>). Le nitroéthane et les 1 et 2-nitropropane irradiés dans les mêmes conditions donnent à 77°K des spectres complexes où seul celui de  $NO_2$  est clairement identifiable, ceux des autres radicaux (*fig. 1 a, b, c*) pouvant être observés lorsqu'on réchauffe les échantillons jusqu'à disparition de  $NO_2$ .

Le spectre du nitroethane (*fig. 1 a*) comporte cinq bandes principales dont les intensités relatives sont proches de 1 : 4 : 6 : 4 : 1 et possèdent une structure de triplet apparaissant nettement sur les trois plus intenses.

On peut l'interpréter par le couplage de l'électron non apparié avec l'azote (constante de couplage  $a_N = 6 \pm 0,5$  G) et avec quatre protons sensiblement équivalents, et par conséquent l'attribuer à  $CH_3\dot{C}HNO_2$ .

Une méthode graphique simple, tenant compte de l'anisotropie du couplage avec le proton  $\alpha$ , que nous exposerons ultérieurement, indique que la distance entre les pics centraux des trois bandes les plus intenses est proche de  $a_{H\alpha}^{CH_3}$ , soit  $25 \pm 1$  G; donc  $a_H^\alpha = 19 \pm 1$  G puisque dans le cas de  $CH_3CH_2\dot{C}$ ,  $a_{H\alpha}^{CH_3} \simeq 1,2 a_H^\alpha$  (<sup>2</sup>). Les valeurs trouvées pour  $a_N$  et  $a_H^\alpha$  sont en bon accord avec celles déduites du spectre de  $\dot{C}H_2NO_2$  (<sup>1</sup>) ( $a_N = 6 \pm 0,5$  G et  $a_H^\alpha = 21 \pm 1$  G) et paraissent donc caractéristiques des radicaux  $R-\dot{C}H-NO_2$ .

Le spectre correspondant au 2-nitropropane pur (*fig. 1 c*), identique à la résolution près à celui (*fig. 1 d*) observé après irradiation  $\gamma$  de sa solution vitreuse dans l'éthanol ou le méthyltétrahydrofuranne (M. T. H. F.), possède une structure interprétable par un couplage anisotrope de l'électron non apparié avec l'azote.



Les demi-distances entre les singularités 1 et 1', 2 et 2' du spectre 1 *d* donnent les valeurs principales  $A_{||}^N = 47 \pm 1$  G et  $A_{\perp}^N = 18 \pm 1$  G du tenseur correspondant d'où l'on déduit  $a^N = 1/3 (A_{||}^N + 2A_{\perp}^N) = 27,5 \pm 1$  G, valeur un peu supérieure à celle de 24 à 25 G mesurée pour les anions nitroalcanes en phase liquide (<sup>3</sup>). La position de ces points par rapport à la raie du DPPH ( $g = 2,0036$ ) donne  $g_{||} = 2,0035 \pm 0,0005$  et  $g_{\perp} = 2,0075 \pm 0,0005$ . La comparaison du spectre 1 *d* avec celui reproduit par calcul électronique (<sup>4</sup>) à partir de ces paramètres (*fig. 1 g*) indique que leur détermination est correcte.

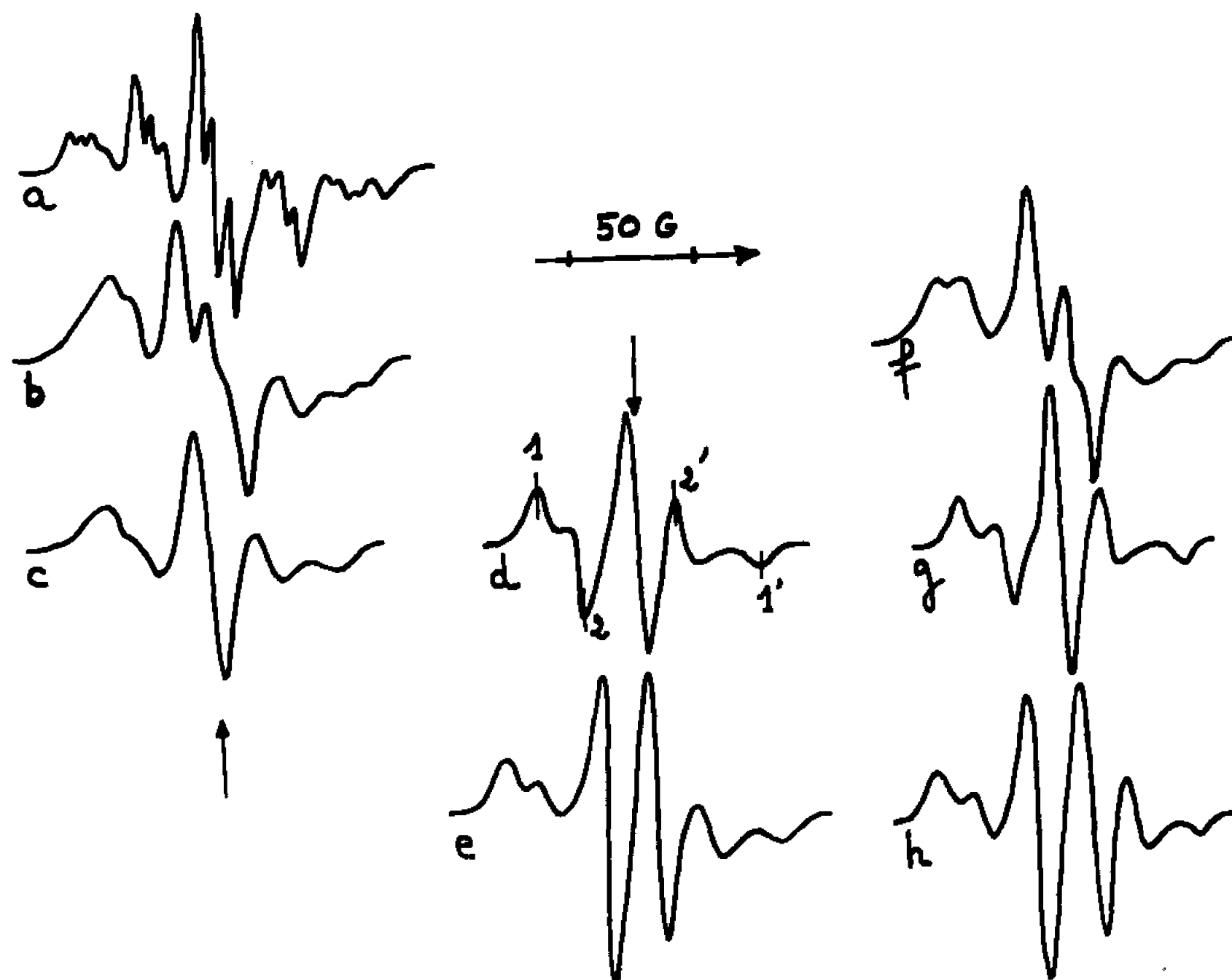


Fig. 1. — Spectre R. P. E. des nitroalcanes irradiés à 77°K : (a) nitroéthane; (b) 1-nitropropane; (c) 2-nitropropane, purs; (d) 2-nitropropane; (e) nitrométhane, en solution solide dans l'éthanol et le M. T. H. F.; (f), (g), (h) spectres calculés correspondant respectivement à (b), (d), (e). Les flèches verticales indiquent la position de la résonance du DPPH ( $g = 2,0036$ ).

L'interaction prédominante de l'électron non apparié avec l'azote suggère l'attribution des spectres 1 *c* et 1 *d* aux radicaux  $(CH_3)_2CHNO_2^-$  ou  $(CH_3)_2CH\dot{N}O_2H$  produits par capture d'électrons thermalisés ou d'atomes H par le 2-nitropropane. La résolution n'est pas suffisante pour choisir entre ces deux formes; cependant on peut noter en faveur de la seconde la valeur trouvée pour  $a_N$  et le fait que le spectre et le rendement des radicaux libres est le même en milieu neutre ou acide (dans ce dernier cas l'électron donne un atome H par la réaction  $e^- + H^+ \rightarrow H$ ).

Le couplage de l'électron non apparié avec les protons liés au carbone adjacent au groupe  $NO_2$  (protons  $\beta$ ) est apparent sur les spectres 1 *b* et 1 *e*. Le spectre 1 *e* correspondant au nitrométhane en solution solide dans



l'éthanol et le MTHF, attribuable à  $\text{CH}_3\text{NO}_2^-$  ou  $\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{O}_2\text{H}$ , peut être reconstitué en superposant deux spectres du 2-nitropropane (1 *d*) décalés de  $a_{\text{H}}^{\beta} = 23 \text{ G}$  (fig. 1 *h*). On sait que le couplage d'un proton situé en  $\beta$

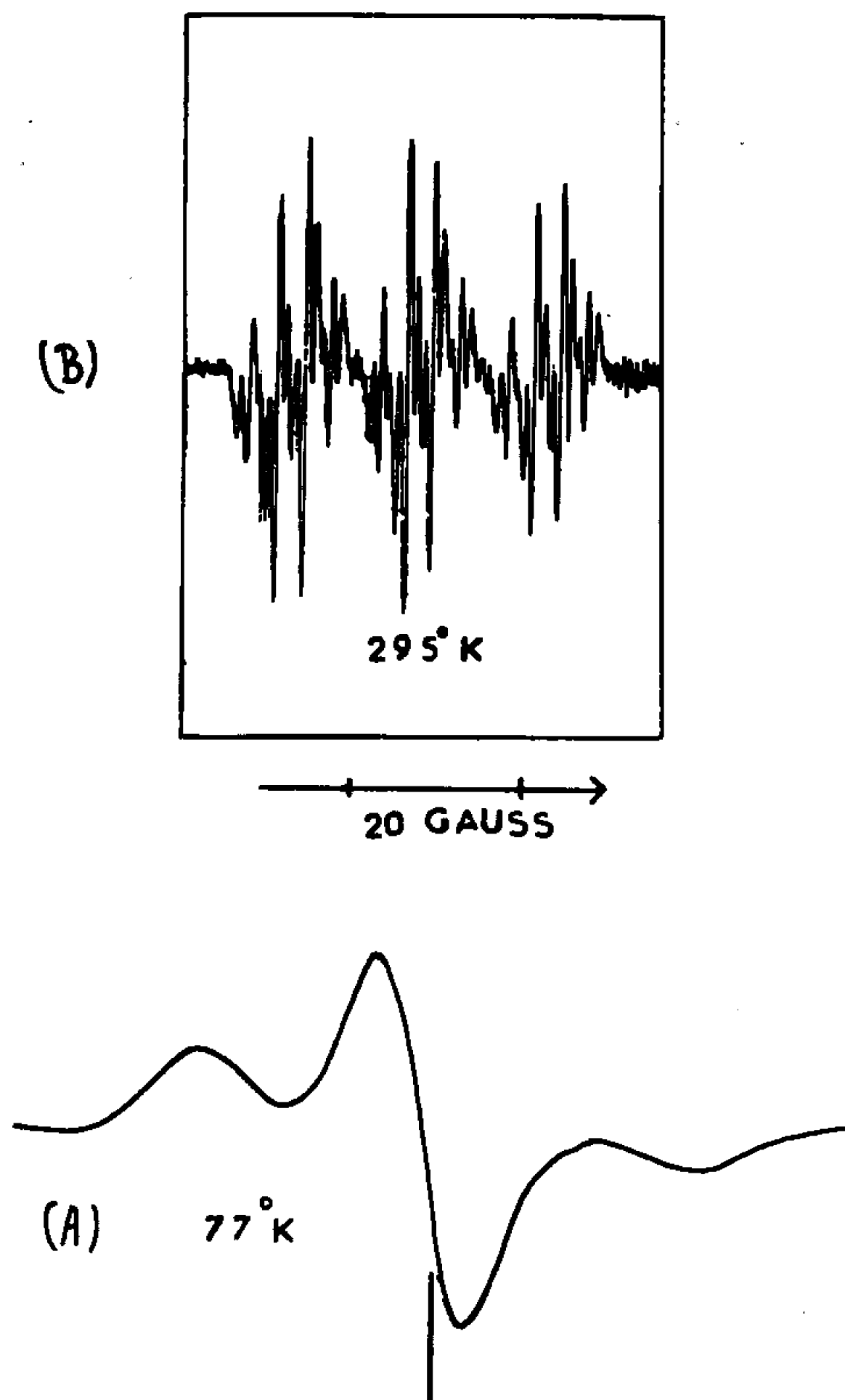


Fig. 2. — Spectres du nitrobenzène en solution dans le M. T. H. F.  
(a) en phase solide, (b) en phase liquide.

par rapport à un atome porteur d'une densité de spin notable est sensiblement isotrope (<sup>5</sup>) et de la forme

$$a_{\text{H}}^{\beta} = B_0 + B \cos^2 \theta,$$

$\theta$  étant dans le cas présent l'angle compris entre l'axe de l'orbitale  $2p\pi$  de l'électron non apparié et la projection de la liaison H—C sur le plan perpendiculaire à la liaison C—N. En raison de la largeur des raies des spectres 1 *d* et 1 *e* on peut estimer que la structure hyperfine due aux protons  $\beta$  n'est résolue que pour  $a_{\text{H}}^{\beta} > 6$  à  $7 \text{ G}$ , et l'on montre facilement que le spectre 1 *e* correspond à  $\theta_1 = 0$  pour le proton donnant  $a_{\text{H}}^{\beta} = 23 \text{ G}$ , à  $\theta_2 = 120^\circ$ ,  $\theta_3 = 240^\circ$  et  $a_{\text{H}}^{\beta} = 6 \text{ G}$  pour les deux autres protons, en sorte que  $B_0 \simeq 0$  et  $B \simeq 23 \text{ G}$ . De même, le spectre du 1-nitropropane pur



irradié à 77°K (*fig. 1 b*) attribuable soit à  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2^-$  soit à  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2\text{H}$ , peut être reproduit (*fig. 1 f*) par la superposition de deux spectres 1 c décalés de 12,5 G; ce qui avec  $a_{\text{H}}^{\beta} = 12,5$  G donne pour un proton  $\theta_1 = 42^\circ$ ,  $\theta_2 = 162^\circ$  définissant la position du groupe  $\text{C}_2\text{H}_5$ , et  $\theta_3 = 282^\circ$  celle de l'autre proton ( $a_{\text{H}}^{\beta} \simeq 1$  gauss). Le fait que le couplage avec le proton  $\beta$  n'est pas résolu dans le cas des spectres 1 c et 1 d du 2-nitropropane indique que ce proton occupe une position voisine du plan nodal de l'orbitale de l'électron non apparié ( $\theta \simeq 90^\circ$ ).

Le spectre provenant de l'irradiation  $\gamma$  à 77°K de solutions vitreuses 0,1 à 0,5 M de nitrobenzène dans l'éthanol et le MTHF, enregistré après élimination par réchauffement des radicaux provenant de la matrice, indique seulement un couplage anisotrope de l'électron non apparié avec l'azote (*fig. 2 a*). Le radical correspondant persiste plusieurs minutes en phase liquide à température ordinaire et le spectre bien résolu obtenu dans ces conditions (*fig. 2 b*) s'interprète aisément par les couplages isotropes de l'électron non apparié avec l'azote ( $a_{\text{N}} = 15$  G) et les protons du cycle ( $a_{\text{H}}$  ortho, para = 3 G,  $a_{\text{H}}$  méta = 1 G). La transformation entre les spectres 2 a et 2 b est réversible, la demi-distance entre les pics extrêmes de 2 a donne la valeur principale  $A_{\parallel}^{\text{N}} = 30 \pm 1$  G du tenseur de couplage hyperfin avec l'azote, et comme  $a_{\text{N}} = 15$  G, on en déduit  $A_{\perp}^{\text{N}} = 7,5 \pm 0,5$  G.

Les différentes constantes de couplages citées plus haut sont les mêmes que celles trouvées par Ward <sup>(6)</sup> pour le radical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}$ .

Le mécanisme de formation de ce radical étant dans notre cas vraisemblablement le même que pour les radicaux correspondant aux spectres 1 b, c, d, et e, ce résultat est un argument supplémentaire en faveur de leur attribution à  $\text{RNO}_2\text{H}$  plutôt qu'à  $\text{RNO}_2^-$ .

(\*) Séance du 7 février 1966.

(1) C. CHACHATY, *J. Chim. phys.*, 62, 1965, p. 728.

(2) R. W. FESSENDEN, R. H. SCHULER, *J. Chem. phys.*, 39, 1963, p. 2147.

(3) L. H. PIETTE, P. LUDWIG, R. N. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1962, p. 4212.

(4) R. LEFEBVRE, J. MARUANI, *J. Chem. phys.* 42, 1965, p. 1480.

(5) W. DERBYSHIRE; *Molec. Phys.*, 5, 1962, p. 225.

(6) R. L. WARD, *J. Chem. phys.*, 38, 1963, p. 2588.

(Service de chimie physique, Commissariat à l'Énergie Atomique,  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay,  
B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les spectres d'absorption de l'eau de différents pH ayant été exposée aux ultrasons en présence d'air.* Note (\*) de M. HENRI GUEGUEN, présentée par M. Paul Pascal.

Le spectre d'absorption des solutions de soude caustique de pH 13, qui ont été soumises aux ultrasons en présence d'air, présente un maximum aux environs de 300 m $\mu$ , alors que les ions NO $_2^-$  et NO $_3^-$  aux concentrations obtenues n'absorbent pas sensiblement à cette longueur d'onde.

La production d'eau oxygénée et des acides nitreux et nitriques dans l'eau, soumise aux ultrasons (U. S.) en présence d'air, a été étudiée par plusieurs auteurs. Loiseleur (<sup>1</sup>) et principalement Virtanen et Elfolk (<sup>2</sup>) ont procédé à l'étude de l'incidence du pH sur leur rendement respectif. L'objet de cette Note est de comparer les spectres d'absorption de l'eau ayant été soumise à différents pH aux U. S. en présence d'air.

25 ml d'eau bidistillée de pH voisin de 6 ou de solution de soude caustique de pH 13, contenues dans une cellule déjà décrite (<sup>3</sup>), ont été exposées au rayonnement ultrasonore après avoir été désaérées puis saturées d'air débarrassé de son gaz carbonique. La puissance acoustique appliquée à la cellule était de 60 W (fréquence du faisceau ultrasonore : 960 kHz environ). Les spectres d'absorption ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon (type Maroc). L'acide nitreux a été dosé par photolorimétrie à l'aide du réactif de Griess (<sup>4</sup>). L'eau oxygénée a été dosée par photolorimétrie du complexe jaune orangé qu'elle donne avec le sulfate de titane (<sup>5a</sup>) suivant la méthode mise au point par M. Lefort et X. Tarrago (<sup>5b</sup>). Les nitrite et nitrate utilisés étaient des produits Prolabo R. P., la soude caustique était soit un produit Prolabo R. P., soit un produit Merck except d'azote.

La figure donne les spectres d'absorption d'une part, soit d'une solution 0,1 N de soude caustique de pH initial voisin de 13 (courbe 1) soit de l'eau bidistillée de pH initial voisin de 6 (courbe 2) ayant été soumises aux U. S. en présence d'air, et d'autre part d'une solution alcaline de nitrite de sodium de pH 13 (courbe 3). Les quantités respectives d'eau oxygénée et d'acide nitreux dosées étaient :

Courbe 1 : eau de pH initial voisin de 13 :

$$\begin{aligned}(\text{H}_2\text{O}_2) &= 6,6 \cdot 10^{16} \text{ mol ml}^{-1}, \\(\text{NO}_2^-) &= 12,8 \cdot 10^{13} \text{ mol.ml}^{-1}.\end{aligned}$$

Courbe 2 : eau de pH initial voisin de 6 :

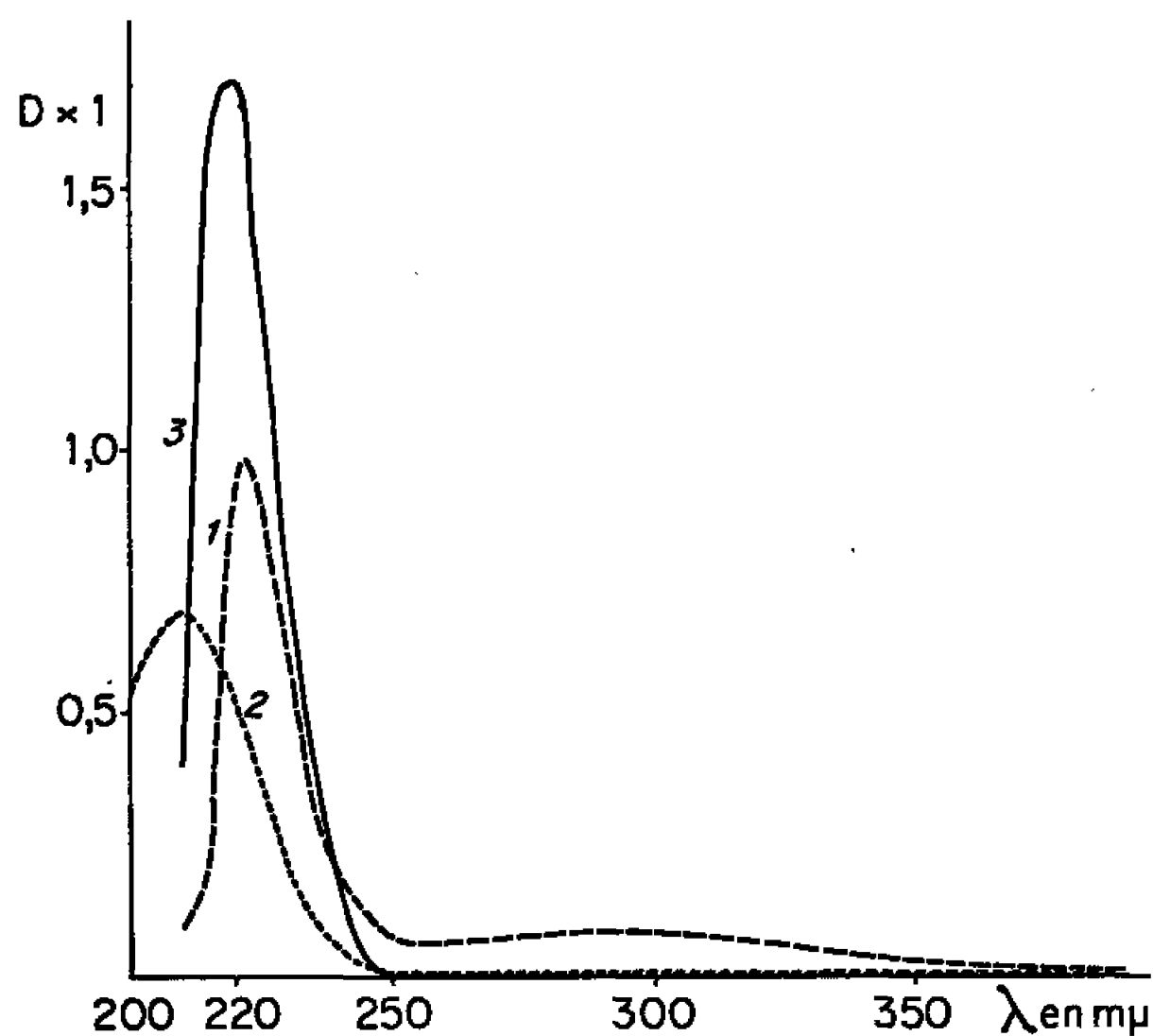
$$\begin{aligned}(\text{H}_2\text{O}_2) &= 2,8 \cdot 10^{16} \text{ mol.ml}^{-1}, \\(\text{HNO}_2) &= 3,8 \cdot 10^{16} \text{ mol.ml}^{-1}.\end{aligned}$$



Courbe 3 : solution alcaline de  $\text{NaNO}_2$  de pH 13 :

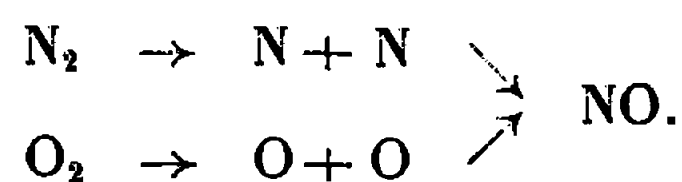
$$\begin{aligned} (\text{H}_2\text{O}_2) &= 0, \\ (\text{NO}_2^-) &= 24,8 \cdot 10^{16} \text{ mol. ml}^{-1}. \end{aligned}$$

On sait que les bandes d'absorption des spectres de la figure aux environs de 220 m $\mu$  d'une part, de 210 m $\mu$  d'autre part, sont dues à la présence des ions nitreux, nitriques et de l'eau oxygénée dans le premier cas, des acides nitreux, nitriques et de l'eau oxygénée dans le second cas. Mais, on peut remarquer que seul le spectre d'absorption de la solution aérée de soude caustique présente, après une exposition aux U. S., un second maximum



aux environs de 300 m $\mu$ . Cependant, les ions  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{NO}_2^-$  à nos concentrations n'absorbent pas sensiblement : les coefficients d'extinction moléculaire de  $\text{NO}_3^-$  à 305 m $\mu$ , de  $\text{NO}_2^-$  à 325 m $\mu$  sont estimés respectivement à  $9,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$  <sup>(6)</sup> et de  $23 \text{ M}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$  <sup>(7)</sup>.

Des solutions de pernitrite de sodium ont été obtenues, soit à la suite d'une rapide addition à une solution acide d'eau oxygénée, d'une solution alcaline de nitrite <sup>(8a, b)</sup>, soit en faisant passer un courant de NO ou de  $\text{NO}_2$  dans une solution alcaline d'eau oxygénée <sup>(8b)</sup>. Or, dans l'eau soumise aux U. S. en présence d'air, il y a formation d'eau oxygénée. D'autre part, suivant l'hypothèse de Virtanen et Elfolk <sup>(2)</sup>, on admet que les molécules d'azote et d'oxygène sont dissociées dans la bulle de cavitation et entrent en réaction suivant :

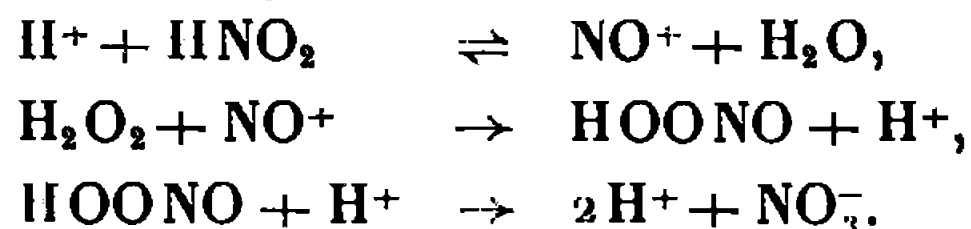


Dès lors, en admettant ces données <sup>(2)</sup>, <sup>(8)</sup>, on doit s'attendre à trouver qu'il y ait formation du produit stable  $\text{OONO}^-$  dans l'eau alcaline exposée au rayonnement ultrasonore en présence d'air et il y a de fortes présomp-



tions pour que la bande d'absorption aux environs de 300 m $\mu$  de la courbe 1 corresponde à la présence de OONO<sup>-</sup> pour lequel le coefficient d'extinction moléculaire a été trouvé égal à 1300 M<sup>-1</sup>.l.cm<sup>-1</sup> à 302 m $\mu$  (<sup>9</sup>).

En milieu neutre ou acide, le schéma cinétique à envisager serait celui que Halfpenny et Robinson (<sup>8b</sup>), Anbar et Yagil (<sup>9</sup>), supposent intervenir au cours des interactions entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HNO<sub>2</sub>.



(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) J. LOISELEUR, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 876.

(<sup>2</sup>) A. VIRTANEN et N. ELFOLK, *Acta Chem. Scand.*, 93, 1950, p. 102.

(<sup>3</sup>) H. GUEGUEN, *Ann. Chim.*, 8, n<sup>os</sup> 11-12, 1963, p. 667.

(<sup>4</sup>) F. D. SNELL et C. T. SNELL, *Colorimetric Methods of Analysis*, 2, Van Nostrand, éd., New York, 1949.

(<sup>5</sup>) a. A. BONNET-MAURY et M. LEFORT, *Comptes rendus*, 225, 1948, p. 173; b. X. TARRAGO, *Thèse*, Paris, 1959.

(<sup>6</sup>) M. KORTUM et B. FINCK, *Z. Phys. Chem.*, B, 48, 1941, p. 42.

(<sup>7</sup>) A. ALTSHULLER et A. F. WARTBURG, *Anal. Chem.*, 30, 1960, p. 174.

(<sup>8</sup>) a. K. GLEU et R. HUBOLD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 223, 1935, p. 305; b. E. HALFPENNY et P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 168, 1952, p. 928.

(<sup>9</sup>) G. YAGIL et M. ANBAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 453.

(Laboratoire de Chimie des Solides de la Faculté des Sciences de Paris.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactivité des méthyl-2 méthyl-4 t.butyl-4 thiazoles et de la méthyl-4 pyridine vis-à-vis des radicaux libres phényle*. Note (\*) de MM. HENRI J. M. DOU et JACQUES METZGER, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité en milieu acide et non acide des composés précités a été envisagée. Les résultats obtenus sont en concordance avec les calculs théoriques des valences libres et énergie de polarisation radicalaire. La réactivité des acides conjugués est trouvée plus faible que celle attendue.

A la suite de travaux préliminaires <sup>(1)</sup> sur la réactivité de certains hétérocycles et de leurs acides conjugués, vis-à-vis des radicaux libres phényle, nous avons entrepris l'étude de la réactivité des quatre composés cités. La source de radicaux utilisée est le peroxyde de benzoyle, la température de réaction 115°C.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *a. Pourcentages des isomères :*

Hétérocycles phénylés.	Milieu réactionnel.	Pourcentages des isomères. (total = 100%).
Méthyl-4 thiazole.....	Acide	Phényl-2 méthyl-4 thiazole : 95
		Phényl-5 méthyl-4 thiazole : 5
	Non acide	Phényl-2 méthyl-4 thiazole : 64
		Phényl-5 méthyl-4 thiazole : 36
t.butyl-4 thiazole.....	Acide	Phényl-2 t.butyl-4 thiazole : 100
	Non acide	Phényl-2 t.butyl-4 thiazole : 90
		Phényl-5 t.butyl-4 thiazole : 10
Méthyl-4 pyridine.....	Acide	Phényl-2 méthyl-4 pyridine : 74
		Phényl-3 méthyl-4 pyridine : 26
	Non acide	Phényl-2 méthyl-4 pyridine : 55
		Phényl-3 méthyl-4 pyridine : 45

Les pourcentages en isomères obtenus pour la méthyl-4 pyridine et pour le milieu non acide sont en accord avec ceux énoncés par M<sup>me</sup> Bonnier <sup>(2)</sup> mais différent de ceux déterminés par Abramovitch <sup>(3)</sup>.

*b. Constantes de vitesse.* — Elles sont obtenues par des réactions de compétition avec le nitrobenzène, puis sont rapportées au benzène. On obtient :

	Milieu acide.	Milieu non acide.
Méthyl-4 thiazole.....	2,30	1,5
Méthyl-2 thiazole.....	0,92	0,65
t.butyl-4 thiazole.....	2,8	2
Méthyl-4 pyridine.....	1,71	1,01

*c. Valences libres expérimentales.* — Elles sont obtenues par l'intermédiaire des constantes de vitesse <sup>(4)</sup>.



Hétérocycles considérés.	Milieu réactionnel.	Positions.	Valences libres expérimentales.
Méthyl-4 thiazole.....	Acide	2	0,458
	Non acide	{ 2 5	0,438 0,424
t.butyl-4 thiazole.....	Acide	2	0,46
	Non acide	2	0,451
Méthyl-4 pyridine.....	Acide	{ 2 3	0,428 0,405
		{ 2 3	0,410 0,404
	Non acide	{ 2 3	0,410 0,404

DISCUSSION. — Pour la méthyl-4 pyridine, l'accroissement de réactivité en position  $\alpha$  du groupe méthyle est mise en évidence. Cette augmentation subsiste avec l'acide conjugué.

Dans le cas du méthyl-4 thiazole, le groupe méthyle ne favorise que peu la formation du dérivé phényle en position 5 (5 %) et à l'inverse de la pyridine cette tendance disparaît en milieu acide : la proportion en phényl-2 méthyl-4 thiazole s'accroît de 12 % par comparaison avec celle obtenue pour le thiazole <sup>(1)</sup>.

Le passage du méthyl-4 thiazole au t.butyl-4 thiazole met en évidence la gêne stérique apportée par le groupe t.butyl.

L'augmentation de réactivité en milieu acide est maximale pour les dérivés thiazoliques, puisqu'un atome de carbone en position  $\alpha$  de l'atome d'azote est aussi adjacent à un atome de soufre [(<sup>1</sup>), (<sup>6</sup>)]. On remarque aussi que cet accroissement de réactivité est plus faible que celui attendu théoriquement [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)].

Une partie de ce travail a été réalisée à l'occasion d'un stage de l'un de nous (H.J.M.D.) au laboratoire du Docteur Lynch, Université de Saint-François-Xavier, Antigonish, N.S. Canada.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) HENRI J. M. DOU et BRIAN M. LYNCH, *Tetrahedron Letters*, 14, 1965, p. 897.

(<sup>2</sup>) M<sup>me</sup> J. M. BONNIER et J. COURT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3310.

(<sup>3</sup>) R. A. ABRAMOVITCH, 48<sup>e</sup> Congrès du C. I. C., juillet 1965, Montréal.

(<sup>4</sup>) D. R. AUGOOD et G. H. WILLIAMS, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 143.

(<sup>5</sup>) G. VERNIN, *Thèse Sciences*, Marseille, 1963.

(<sup>6</sup>) B. M. LYNCH et H. S. CHANG, *Tetrahedron Letters*, 40, 1964, p. 2965.

(<sup>7</sup>) R. D. BROWN et M. L. HEFFERNAN, *Austral. J. Chem.*, 9, 1956, p. 83.

(<sup>8</sup>) M<sup>me</sup> J. VITRY-RAYMOND, *Thèse Sciences*, Marseille, 1965.

(Département de Chimie organique,  
Faculté des Sciences de Marseille, Section Saint-Jérôme,  
traverse de la Barasse, Marseille 13<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Extension de la théorie électrostatique du champ cristallin.* Note (\*) de M. JACQUES P. SUCHET, présentée par M. Georges Champetier.

Le modèle cristallographique considère sur chaque atome d'un composé une charge effective ponctuelle, de valeur inférieure à celle de la charge ionique. La théorie électrostatique du champ cristallin est appliquée à un arrangement géométrique de telles charges dans un composé de métal de transition. On montre qu'une inversion des sous-niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  est alors possible dans certains cristaux peu ioniques et explique leur comportement électrique.

La théorie électrostatique du champ cristallin considérait le cas d'un atome de métal de transition soumis au champ électrostatique d'un arrangement géométrique de charges ponctuelles [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Son application à un cristal ionique où le métal est entouré d'anions chargés négativement semblait donc possible. Dans un champ octaédrique, les forces de répulsion agissant sur les électrons dans les directions de densité électronique maximale des fonctions  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  créaient alors un niveau d'énergie supérieure  $e_g$  deux fois dégénéré tandis que les électrons des trois autres orbitales formaient un niveau inférieur  $t_{2g}$  trois fois dégénéré.

On savait toutefois que cette division pouvait également intervenir dans des cristaux où les liaisons étaient très éloignées du type ionique, de sorte que la théorie électrostatique, bien qu'elle eût été utile en son temps, apparaissait dépassée. Quelques auteurs avaient tenté d'utiliser des charges déterminées empiriquement. Kleiner (<sup>3</sup>) les avait ainsi calculées à partir de la variation expérimentale de la susceptibilité magnétique avec la température dans le cas de l'alun de chrome, mais n'avait pu y parvenir à un modèle très satisfaisant.

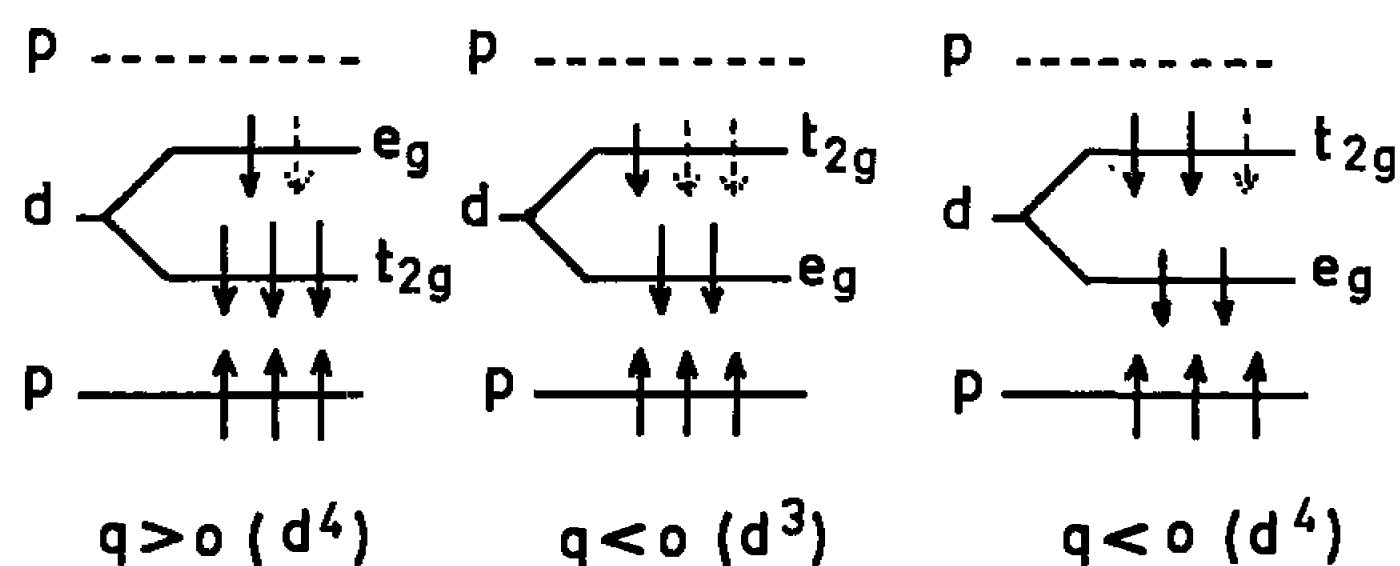
L'idée de rendre compte des « effets de covalence » en remplaçant la charge ionique par une charge de valeur plus faible est fort intéressante. Nous avons en effet défini une telle « charge effective »  $q$  ponctuelle pour un atome au repos dans une théorie phénoménologique de la semi-conductibilité (<sup>4</sup>). Des travaux récents ont montré que cette charge avait une certaine réalité physique et pouvait être utilisée comme base de calculs approchés [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)]. Ceci reste vrai même si elle résulte d'un transfert électronique apparent du métalloïde vers le métal ( $q < 0$ ), exprimant la forte polarisation du nuage électronique du premier.

L'extension de la théorie électrostatique à un modèle cristallin composé de charges ponctuelles  $+q$  sur les atomes de métal et  $-q$  sur ceux des métalloïdes amène une première remarque : c'est que  $q$  peut ici être négatif,



le métalloïde supportant une charge positive. Nous pensons qu'il faut alors considérer l'existence de forces d'*attraction* s'exerçant sur les électrons de  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  et, par conséquent, une inversion des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  par rapport au cristal ionique. Klixbüll-Jørgensen (7) avait d'ailleurs suggéré d'une manière analogue l'inversion des sous-niveaux  $p$  lorsqu'on passe du cation à l'anion d'une structure tétraédrique.

Lorsqu'il existe un couplage magnétique entre les atomes de métal, on sait qu'il se produit un décalage d'énergie dans chaque niveau entre les électrons de spin parallèle ou antiparallèle au champ interne. Dans l'arrangement octaédrique idéal de la structure du sel gemme, la liaison chimique est assurée par les électrons  $p$  et les électrons  $d$  se répartissent entre les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  conformément aux règles de Hund, avec leurs



spins parallèles entre eux jusqu'à la configuration  $d^5$ . Il peut alors y avoir interaction entre les électrons de spin parallèle du niveau  $p$  antiliant (bande de conduction) et ceux du sous-niveau  $d$  supérieur si ce dernier est partiellement occupé (8). On voit sur la figure que ceci se produit seulement pour  $d^4$  si  $q > 0$ , mais aussi pour  $d^3$  si  $q < 0$ .

Les composés de structure nickeline (voisine du sel gemme) qui présentent une conductibilité métallique dans le domaine du couplage et non dans le domaine paramagnétique vérifient cette remarque :

$$q > 0 : \text{MnAs} (d^4), \quad \text{CrTe} (d^4),$$

$$q < 0 : \text{MnSb} (d^4), \quad \text{CrSb} (d^3).$$

L'explication de ce phénomène dans CrSb, où il est particulièrement net, requiert bien une inversion des niveaux car, sinon, le niveau  $e_g$  y serait vide et ne pourrait donner lieu à une interaction. Il n'y a en effet pas de raison spéciale de supposer l'excitation en  $e_g$  d'un des électrons de  $t_{2g}$ .

Si l'on étend le type de liaisons interatomiques considéré ci-dessus à la structure de la nickeline lacunaire, on trouve que  $q < 0$  pour  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  ( $d^3$ ),  $\text{Fe}_2\text{Te}_3$  ( $d^5$ ),  $\text{Co}_2\text{Te}_3$  ( $d^6$ ) et  $\text{Ni}_2\text{Te}_3$  ( $d^7$ ) si les lacunes sont ordonnées.



S'il n'en est pas ainsi, l'environnement du métal T peut être localement celui d'un cristal TTe ( $q < 0$ ) ou TTe<sub>2</sub> ( $q < 0$ ), de sorte qu'on a en fait des chances d'obtenir une bande continue ne comprenant pas de sous-niveaux distincts. C'est probablement le cas de la phase haute température  $\gamma\text{Fe}_2\text{Te}_3$  obtenue par trempe (\*).

Lorsque deux électrons  $d$  participent à des orbitales  $d^2sp^3$ , comme dans les structures de la pyrite, de la marcassite, de la cassitérite, ou éventuellement de l'hydrate de cadmium, il semble que ce doive être ceux des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , dont les directions de densité électronique maximale coïncident avec celles des orbitales  $p$ . Si l'on supposait un arrangement octaédrique idéal dans ces structures, la position relative des niveaux  $e_g^2sp^3$  (liant) et  $t_{2g}$  pourrait alors être fixée par les mêmes remarques que ci-dessus, à savoir  $t_{2g}$  inférieur si  $q > 0$  et supérieur si  $q < 0$ . Ce dernier cas se produirait pour les diantimoniures à structure de pyrite et éventuellement les ditellurures de cobalt et de nickel à structure d'hydrate de cadmium.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) H. A. BETHE, *Ann. Phys.*, 3, 1929, p. 133.

(<sup>2</sup>) J. H. VAN VLECK, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932.

(<sup>3</sup>) W. H. KLEINER, *J. Chem. Phys. (U. S. A.)*, 20, 1952, p. 1784.

(<sup>4</sup>) J. P. SUCHET, *Thèse d'État*, Paris, 1961.

(<sup>5</sup>) J. P. SUCHET et F. BAILLY, *Ann. Chim.* (à paraître).

(<sup>6</sup>) F. BAILLY, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

(<sup>7</sup>) C. KLIXBÜLL-JØRGENSEN, *Inorganic Complexes*, Acad. Press, Londres, 1963, p. 65.

(<sup>8</sup>) J. P. SUCHET, *Coll. Int. Dérivés Semi-métalliques*, Orsay, 1965, C. N. R. S. (à paraître).

(<sup>9</sup>) J. P. SUCHET et J. SERRE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3890.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,  
C. N. R. S., Bellevue-Meudon, Hauts-de-Seine.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des grandeurs thermodynamiques relatives aux formations des complexes cadmium-glycylglycine de formes 1 : 1 et 1 : 2.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> JACQUELINE VAISSERMANN, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de J. Bjerrum permet de vérifier l'existence de deux complexes cadmium-glycylglycine :  $\text{Cd}(\text{GG})^+$  et  $\text{Cd}(\text{GG})_2$  et de calculer leurs constantes de formation ( $\log K'_1 = 3,08 \pm 0,04$  et  $\log K'_2 = 5,65 \pm 0,04$  à 25°C et pour une force ionique voisine de 0,06 M). L'étude de ces constantes de formation en fonction de la température conduit à la détermination des variations d'enthalpie (en kcal/mole,  $\Delta H_1 = -2,5 \pm 0,1$  et  $\Delta H_2 = -4,7 \pm 0,2$ ) d'enthalpie libre standard (en kcal/mole,  $\Delta G_1^0 = -4,2 \pm 0,1$  et  $\Delta G_2^0 = -7,7 \pm 0,1$ ) et d'entropie standard (en cal/mole.degré,  $\Delta S_1^0 = 5,7 \pm 0,6$  et  $\Delta S_2^0 = 10 \pm 1$ ) de formation des deux complexes.

Des travaux antérieurs [(<sup>1</sup>) et (<sup>2</sup>)] ont montré l'existence en milieu aqueux de deux complexes cadmium-glycylglycine, notés :  $\text{Cd}(\text{GG})^+$  et  $\text{Cd}(\text{GG})_2$ . Nous avons utilisé la méthode de J. Bjerrum (<sup>3</sup>) pour déterminer à diverses températures les constantes apparentes de formation de ces deux complexes, notées respectivement :

$$K'_1 = \frac{(\text{Cd}(\text{GG})^+)}{(\text{Cd}^{++})(\text{GG}^-)} \quad \text{et} \quad K'_2 = \frac{(\text{Cd}(\text{GG})_2)}{(\text{Cd}^{++})(\text{GG}^-)^2}$$

à une force ionique voisine de 0,06 M.

Les solutions mères préparées à 20°C sont : une solution 0,125 M de nitrate de cadmium purifié, une solution 0,125 M de glycylglycine et une solution 0,924 M de potasse. Nous avons effectué des titrages de solutions contenant des rapports différents  $m = 3$  et  $m = 4$  des concentrations globales en glycylglycine et en cadmium. Les solutions sont agitées par un barbotage d'azote et la température est maintenue constante à  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  dans un thermostat à eau. Le pH est donné à  $\pm 0,01$  unité par un pH-mètre Radiometer 4. Nous avons tenu compte des variations avec la température des concentrations molaires des solutions et des pH des solutions d'étalonnage.

La détermination des constantes  $K'_1$  et  $K'_2$  nécessite la connaissance des constantes  $K'_A$  et  $K'_B$  de dissociation de la glycylglycine en milieu basique et en milieu acide. Nous les avons calculées pour chaque température et à la même force ionique (voisine de 0,06 M).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$t(^{\circ}\text{C}) \pm 0,01 \dots \dots$	10.	25.	30.	35.	40.
$\text{pK}'_A \pm 0,02 \dots \dots$	8,64	8,22	8,11	7,97	7,86
$\text{pK}'_B \pm 0,02 \dots \dots$	3,21	3,20	3,20	3,19	3,19
$\log K'_1 \pm 0,04 \dots \dots$	3,16	3,08	3,04	—	2,99
$\log K'_2 \pm 0,04 \dots \dots$	5,84	5,65	5,57	—	5,49



Certaines de ces valeurs ont pu être comparées à celles données par d'autres auteurs, ainsi  $pK'_A$  et  $pK'_B$  à 25°C [(<sup>4</sup>) à (<sup>7</sup>)] et  $\log K'_1$  et  $\log K'_2$  à 25°C [(<sup>1</sup>) et (<sup>2</sup>)]. Nos résultats sont compatibles avec les précédents si l'on tient compte de la diversité des forces ioniques.

Des variations des constantes  $\log K'_1$  et  $\log K'_2$  avec la température, nous pouvons déduire des valeurs approchées des grandeurs thermodynamiques relatives aux deux étapes de complexation.

En effet, si l'on confond activité et concentration, la variation d'enthalpie libre  $\Delta G^0$  standard est donnée par

$$(1) \quad \Delta G^0 = -RT \ln K';$$

or  $\Delta G^0$  est liée aux variations d'enthalpie  $\Delta H$  et d'entropie standard  $\Delta S^0$  par la relation

$$(2) \quad \Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0;$$

on a donc

$$(3) \quad -2,30 R \log K' = \Delta H - T \Delta S^0,$$

soit

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} (2,30 R \log K') = -\Delta H.$$

Par conséquent, la courbe  $2,30 R \log K' = f(1/T)$  relative à chacun des équilibres est une droite dont la pente donne  $\Delta H$ . On peut calculer  $\Delta G^0$  par la relation (1), puis  $\Delta S^0$  par l'équation (2).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Équilibre.	$\Delta H$ (kcal/mole).	$\Delta G^0$ (kcal/mole).	$\Delta S^0$ (cal/mole.degré).
A. $GG^{\pm} \rightleftharpoons GG^- + H^+ \dots \dots \dots$	$10,5 \pm 0,2$	$11,28 \pm 0,03$	$-2,2 \pm 0,6$
B. $GG^{\pm} + H^+ \rightleftharpoons GG^+ \dots \dots \dots$	$0,26 \pm 0,05$	$4,39 \pm 0,03$	$-13,8 \pm 0,2$
C. $Cd^{++} + GG^- \rightleftharpoons Cd(GG)^+ \dots \dots$	$-2,5 \pm 0,1$	$-4,2 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,6$
D. $Cd^{++} + 2 GG^- \rightleftharpoons Cd(GG)_2 \dots$	$-4,7 \pm 0,2$	$-7,7 \pm 0,1$	$10 \pm 1$

Des valeurs ont été données, pour l'équilibre A par J. P. Greenstein (<sup>7</sup>) :  $\Delta H = 10,3$  kcal/mole et  $\Delta G^0 = 11,20$  kcal/mole; pour l'équilibre B par E. J. King (<sup>8</sup>) :  $\Delta H = 0,032 \pm 0,016$  kcal/mole;  $\Delta G^0 = 4,283 \pm 0,002$  kcal/mole et  $\Delta S^0 = -14,26 \pm 0,06$  cal/mole.degré. La concordance est satisfaisante compte tenu du fait que les variations de  $K'_B$  étant très petites, la pente de la droite est très faible et ne permet pas une détermination très précise de  $\Delta H$  dans ce cas. Pour les équilibres C et D nous n'avons pas trouvé de données thermodynamiques dans la littérature.

De ce tableau, on peut conclure que l'enthalpie de formation du complexe de forme 1 : 2 est sensiblement double de celle du complexe 1 : 1;



cette observation a déjà été faite dans d'autres cas, en particulier pour certains complexes de l'ion  $\text{Ni}^{++}$  [(<sup>9</sup>) et (<sup>10</sup>)].

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) N. C. LI et M. C. M. CHEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5678.

(<sup>2</sup>) W. P. EVANS et C. B. MONK, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1955, p. 1244.

(<sup>3</sup>) J. BJERRUM, *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, Haase and Son, Copenhagen, 1941.

(<sup>4</sup>) S. P. DATTA et B. R. RABIN, *Spec. Lectures Biochem.*, University Collection, Londres, 55, 1954, p. 90.

(<sup>5</sup>) C. TANFORD, D. C. KIRK Jr et M. K. CHANTOONI Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5325.

(<sup>6</sup>) J. L. BIESTER et P. M. RUOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6517.

(<sup>7</sup>) J. P. GREENSTEIN, *J. Biol. Chem.*, 101, 1933, p. 603.

(<sup>8</sup>) E. J. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6151.

(<sup>9</sup>) H. IRVING et I. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3192.

(<sup>10</sup>) I. POULSEN et J. BJERRUM, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1407.

(Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences,  
8-10, rue Cuvier, Bâtiment F, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'importance de la température de début de ramollissement des verres pour l'interprétation des propriétés diélectriques des halogéno-1 alcanes.* Note (\*) de MM. GUY MARTIN et JEAN MEINNEL, présentée par M. René Lucas.

La comparaison des propriétés diélectriques du liquide surfondu et du liquide des halogéno-1 alcanes nous conduit à utiliser une représentation

$$\log v_c = \log A_3 - \frac{U_3}{k(T - T_\infty)}.$$

La température  $T_\infty$  apparaît très voisine de la température  $T_v$  de début de ramollissement du verre déterminée par analyse thermique différentielle.

Dans de précédentes publications [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] nous avons montré que les halogéno-1 alcanes pouvaient vitrifier par trempes brutales. Nous avons étudié les propriétés diélectriques, thermiques, les spectres infrarouge et de résonance protonique des divers états condensés obtenus lors des réchauffements de ces verres. Ainsi, au-dessus d'une température  $T_v$  il y avait apparition d'une dispersion diélectrique et amincissement de la raie de R. M. N. A une température plus élevée  $T_R$  on observait une recristallisation brusque avec disparition d'isomères de conformation au profit du seul isomère *trans*.

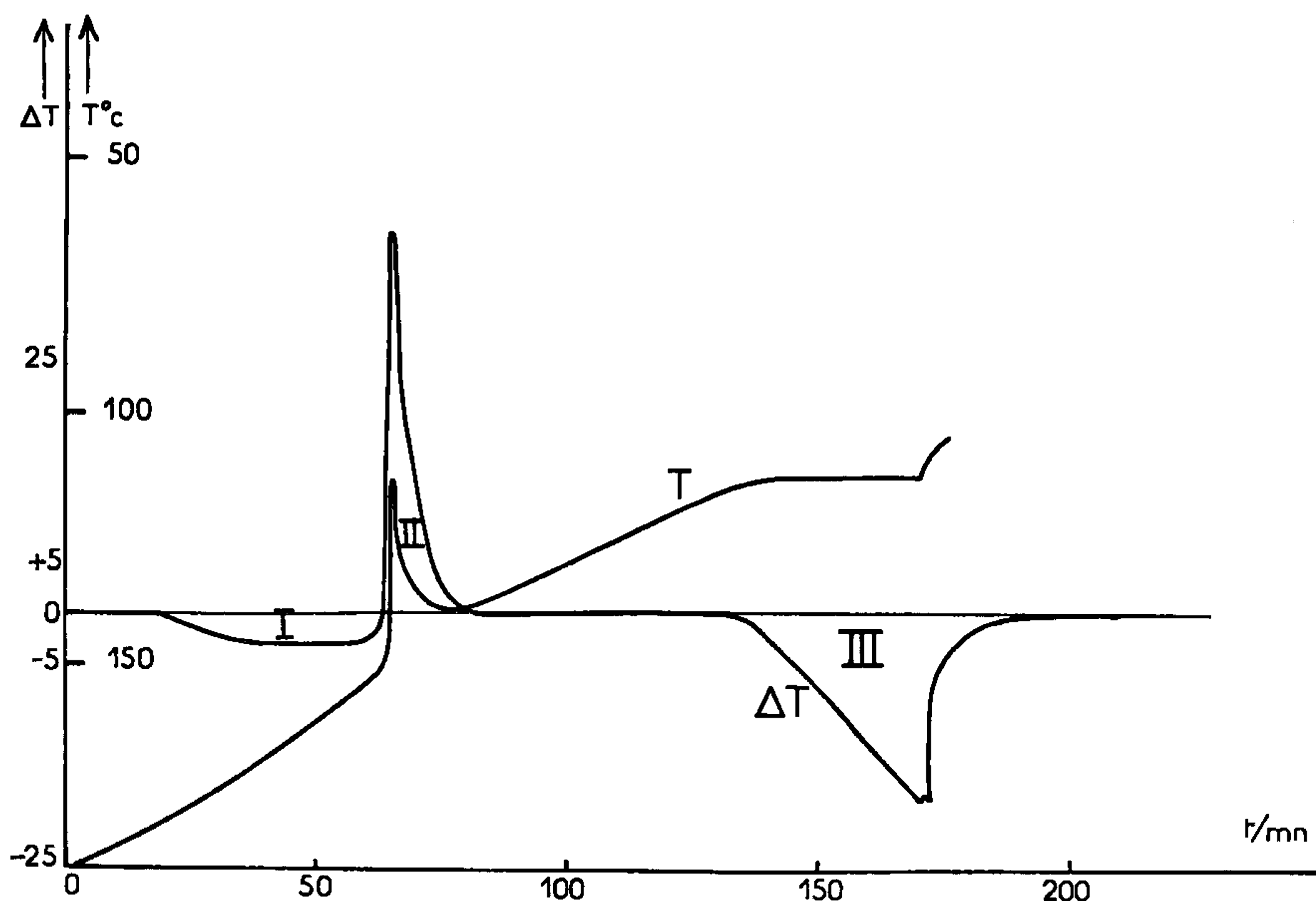


Fig. 1. — Étude en analyse thermique différentielle du réchauffement du bromo-1 butane avec du bromo-2 méthyl-2 propane comme référence. Les produits ont été trempés depuis la température ambiante jusqu'à 90°K en un temps de l'ordre de 4 mn.



1. *Analyse thermique différentielle.* — Si nous comparons les réchauffements de deux cellules contenant deux halogéno alcanes, par exemple (*fig. 1*) le bromo-1 butane vitrifiable et le bromo-2 méthyl-2 propane composé globulaire cristallisable dans les mêmes conditions de trempe;

Lors du réchauffement du verre du bromo-1 butane, nous observons trois domaines thermiques :

— Le domaine I qui caractérise un phénomène endothermique débute à  $T_v$ . II correspond à la transformation du verre en liquide surfondu stable;

— Le domaine II exothermique apparaît brutalement à la température  $T_R$  de recristallisation;  $T_R$  est sensible à la présence d'impuretés;

— Le domaine III correspond à la fusion endothermique à  $T_f$ .

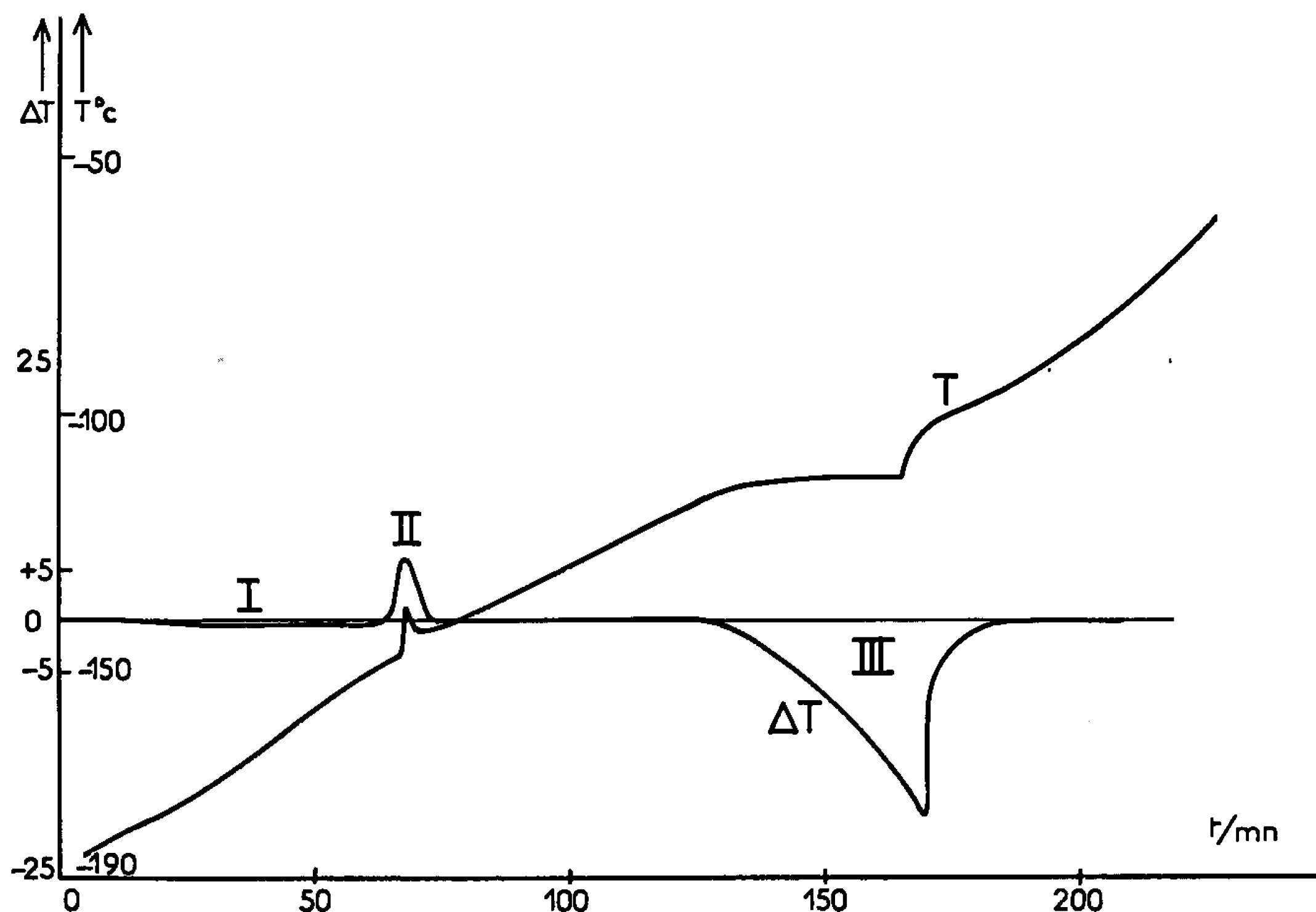


Fig. 2. — Même étude que pour la figure 1, mais réchauffement après une trempe qui a duré 12 mn environ.

L'importance des domaines I et II par rapport au domaine III est caractéristique du pourcentage de produit vitreux présent, qui dépend de la vitesse de trempe (*fig. 1 et 2*).

Nous déterminons ainsi pour : le bromo-1 propane,

$$T_v = 89 \pm 3^\circ K \quad \text{et} \quad T_R = 111 \pm 3^\circ K;$$

le bromo-1 butane,

$$T_v = 90 \pm 3^\circ K \quad \text{et} \quad T_R = 120 \pm 4^\circ K.$$



A la température  $T_v$  apparaissent des mouvements de diffusion et de réorientation dans les isomères de conformation auparavant figés dans le verre; c'est la température de début de ramollissement du verre.

2. *Spectroscopie hertzienne basse fréquence.* — L'absorption dipolaire diélectrique met en évidence les mouvements de réorientation du groupement polaire  $\text{CH}_2\text{X}$ . La spectroscopie infrarouge nous a permis de montrer que les compositions en isomères de conformation sont voisines dans les états liquide et liquide surfondu (<sup>4</sup>). Nous nous proposons alors de comparer les propriétés diélectriques de ces deux états.

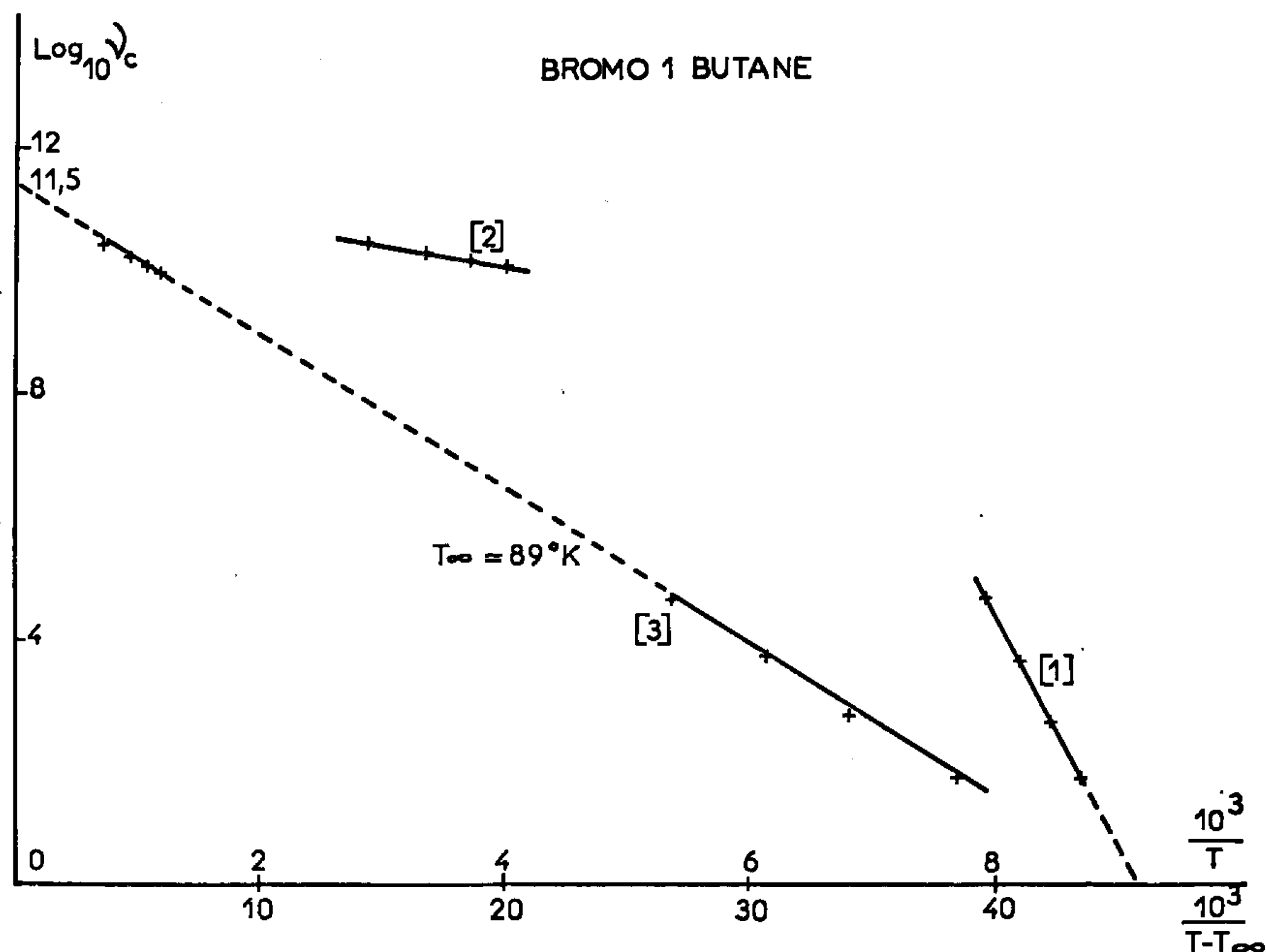


Fig. 3. — Comparaison des fréquences critiques d'absorption du bromo-1 butane, obtenues en hyperfréquences avec le liquide normal et en basse fréquence avec le liquide surfondu.

La représentation du déplacement du maximum d'absorption en fonction de la température par une loi  $\nu_c = A \exp(-U/kT)$  ne permet pas de relier simplement les domaines 1 (basses fréquences) et 2 (hyperfréquences) [(<sup>7</sup>) à (<sup>8</sup>)] (fig. 3).

Nous sommes ainsi amenés à introduire deux énergies d'activation  $U_1$  et  $U_2$  et des termes  $A_1$  et  $A_2$  très différents.

Nous avons pensé qu'une température voisine de  $T_v$  pourrait jouer le rôle de température limite au-dessous de laquelle n'existerait plus de



possibilité de réorientation dipolaire. Nous avons cherché à représenter par une même équation :

$$\nu_c = \Lambda_3 \exp \left[ - \frac{U_3}{k(T - T_\infty)} \right]$$

le processus d'activation diélectrique. Nous avons trouvé ainsi pour les deux bromo-1 alcanes avec  $T_\infty \simeq 89^\circ\text{K}$  :

	$\log_{10} \Lambda_1$	$\log \Lambda_2$	$\log_{10} \Lambda_3$	$U_1(\text{eV})$	$U_2(\text{eV})$	$U_3(\text{eV})$
Bromo-1 propane...	$\sim 36$	11,3	$11,4 \pm 0,1$	$\sim 0,78$	0,077	$0,045 \pm 0,005$
Bromo-1 butane....	$\sim 32$	11,5	$11,5 \pm 0,1$	$\sim 0,78$	0,06	$0,052 \pm 0,005$

Il est très important de noter qu'alors  $\Lambda_2 \approx \Lambda_3$ ; que pour les bromo-1 alcanes ayant 3 à 6 carbones la valeur de  $U_3$  est comprise entre 1 et 1,5 kcal/mole. D'autres auteurs [(9), (10)] avaient déjà proposé une représentation en  $1/(T - T_\infty)$  pour des alcools, nous avons montré qu'elle s'applique aussi à des liquides sans oxhydriles.

Nous observons que  $T_v$  et  $T_\infty$  sont très proche sinon identiques. Pour les processus où intervient la dynamique moléculaire, la température de début de ramollissement du verre semble jouer un rôle primordial.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(1) G. MARTIN et J. MEINNEL, *Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963.

(2) G. MARTIN et J. MEINNEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1197.

(3) G. MARTIN et J. MEINNEL, *J. chim. Phys.*, 62, 1965, p. 992.

(4) G. MARTIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6830.

(5) W. M. HESTON, E. J. HENNELLY et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4093.

(6) E. J. HENNELLY, W. M. HESTON et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 410.

(7) F. H. BRANIN et C. P. SMYTH, *J. chem. Phys.*, 7, 1952, p. 1121.

(8) W. E. VAUGHAN, W. S. LOWELL et C. P. SMYTH, *J. chem. Phys.*, 36, 1962, p. 753.

(9) D. W. DAVIDSON et R. H. COLE, *J. chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.

(10) F. X. HASSION et R. H. COLE, *J. chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1756.

(Faculté des Sciences de Rennes,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la susceptibilité magnétique du tellure.*

Note (\*) de MM. GEORGES URBAIN et ERICH ÜBELACKER, transmise par M. Louis Néel.

Mesure de la susceptibilité magnétique  $\chi$  du tellure en fonction de la température entre 25 et 900°C. A l'état solide, on remarque une variation de  $\chi$  dans le sens paramagnétique qui devient très importante entre 440 et 451°C. Le comportement au point de fusion est étudié en détail : la première partie du palier de fusion est parcourue beaucoup plus vite que la deuxième. La variation de la susceptibilité atomique au point de fusion est de  $+23 \cdot 10^{-6}$ . A l'état liquide, la susceptibilité continue à évoluer dans le sens paramagnétique.

On sait que le tellure solide a une structure en chaînes, est semi-conducteur et diamagnétique [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. A des températures élevées et notamment à la fusion, les liaisons interatomiques changent avec augmentation du caractère métallique. Le but du présent travail est de contribuer à l'étude de ce phénomène par des mesures de susceptibilité magnétique entre 25 et 900°C.

La méthode de mesure est décrite dans une Note précédente (<sup>3</sup>) et nous permet d'obtenir les précisions suivantes :

$$\Delta\chi_A = \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}, \quad \Delta T = \pm 0,5^\circ\text{C}$$

( $\chi_A$ , susceptibilité atomique; T, température).

La figure 1 montre la courbe  $\chi_A/T$  du tellure entre 25 et 900°C. A température ambiante, nous trouvons  $-38 \cdot 10^{-6}$ , en bon accord avec les travaux antérieurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Dans tout le domaine de température étudié,  $\chi_A$  varie dans le sens paramagnétique, notamment autour du point de fusion et à l'état liquide. Ce comportement est surtout dû à une augmentation du nombre d'électrons libres et à une diminution de la contribution des liaisons non métalliques. De la susceptibilité atomique mesurée  $\chi_A$ , on déduit la susceptibilité atomique électronique  $\chi_{AEI}$ , en éliminant la valeur ionique connue ( $-12 \cdot 10^{-6}$ ). Au-dessus du point de fusion,  $\chi_{AEI}$  se rapproche lentement de la valeur  $+17 \cdot 10^{-6}$ , calculée à l'aide de la formule de Pauli-Landau, en admettant que les électrons extérieurs soient libres.

Sur la figure 2, on trouve la susceptibilité atomique du tellure entre 390 et 490°C. A l'état solide, on remarque une variation de  $\chi_A$  dans le sens paramagnétique; elle devient très importante à partir de 440°C. On s'assure, par des arrêts d'environ 20 mn aux points 1, 2, 3, 4 (fig. 2) et en parcourant plusieurs fois le domaine entre les points 1 et 4 à température croissante et décroissante, que les valeurs de  $\chi_A$  entre 440 et 450°C correspondent bien à l'équilibre. En maintenant l'échantillon à la température de



fusion  $T_f$  ( $451^\circ\text{C}$ ) à  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  près, la susceptibilité correspondant au solide (point 5) augmente très rapidement entre 2 et 6 mn environ pour notre échantillon de 800 mg, jusqu'au point 6 à environ  $-20 \cdot 10^{-6}$ . Ensuite, la croissance de  $\chi_A$  jusqu'au point 7 se fait beaucoup plus lentement, jusqu'à la valeur correspondant au liquide :  $-8 \cdot 10^{-6}$ . Dans nos conditions, il faut attendre 20 mn environ pour parcourir le domaine de susceptibilité

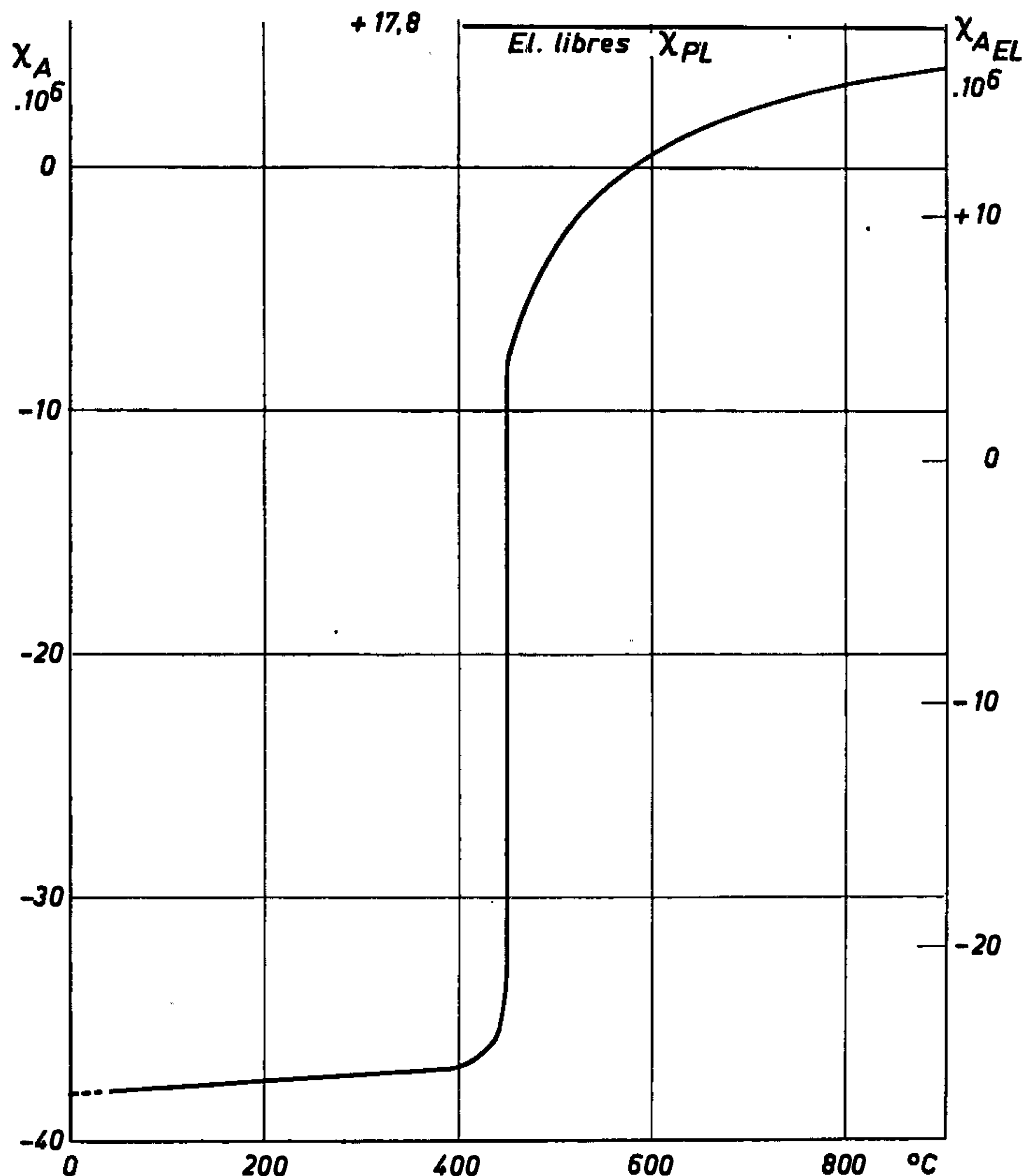


Fig. 1.

entre le point 6 et le point 7. Les valeurs de  $\chi$  entre les points 5 et 7 ne correspondent pas à l'état d'équilibre, mais représentent certainement la cinétique de la destruction des chaînes à température constante. La variation totale de la susceptibilité atomique  $\Delta\chi_A$  au point de fusion est de  $+23 \cdot 10^{-6}$ . H. Hendo <sup>(1)</sup> trouve un  $\Delta\chi_A$  de  $+33 \cdot 10^{-6}$ , M. Risi et S. Yuan <sup>(2)</sup> donnent une valeur de  $+14 \cdot 10^{-6}$ . A l'état liquide, la susceptibilité continue à croître, mais nous ne trouvons pas l'augmentation importante de  $\chi_A$  entre  $T_f$  et  $T_f + 8^\circ$  signalée par M. Risi et S. Yuan <sup>(2)</sup>. L'évolution de la susceptibilité, dans ce domaine de température, est régulière et bien dans le prolongement de la courbe correspondant aux températures



plus élevées. Les résultats antérieurs montrant une évolution importante de  $\chi_A$  et la destruction des chaînes entre  $T_f$  et  $T_f + 8^\circ$  ne doivent pas correspondre à des états d'équilibre.

Nos résultats, dans le liquide, confirment l'hypothèse de la destruction progressive de l'ordre local, et ceci dans un grand domaine de température. Ils sont en bon accord avec les mesures de M. Risi et S. Yuan <sup>(2)</sup>, montrant que la susceptibilité  $\chi_A$  se rapproche de plus en plus de la valeur théorique

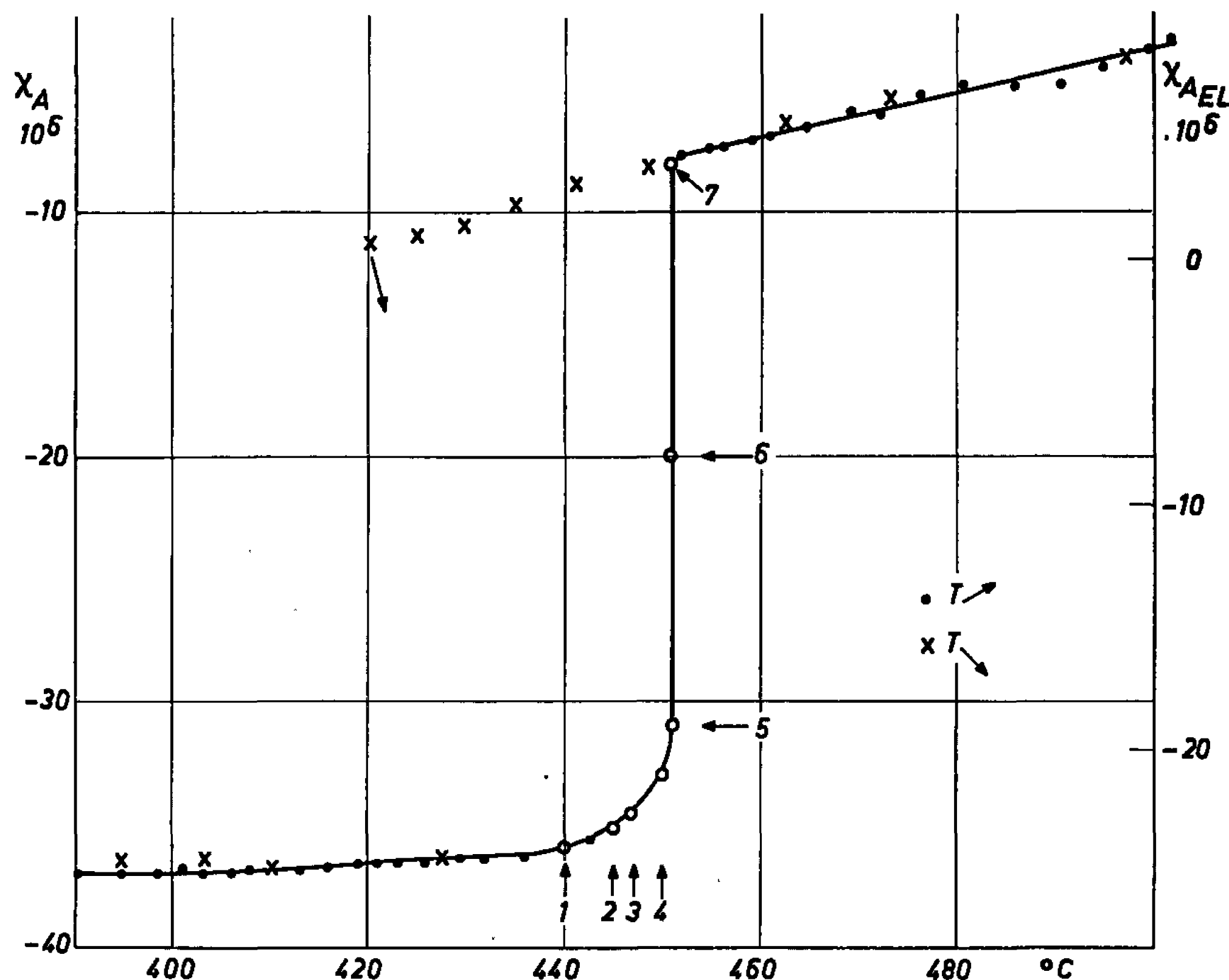


Fig. 2.

correspondant aux électrons libres entre  $T_f$  et  $1000^\circ\text{C}$ . De plus, nos résultats s'accordent bien avec un travail de G. Busch et Y. Thieche <sup>(4)</sup>, qui mettent en évidence par des mesures de conductibilité électrique et par effet Hall, la destruction des chaînes subsistant à l'état liquide, et cela dans un domaine de température de plusieurs centaines de degrés.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) H. HENDO, *Se. Rep. Tohoku Univ. Sendai*, 14, 1925, p. 479 et 16, 1927, p. 201.

(<sup>2</sup>) M. RISI et S. YUAN, *Helv. Phys. Acta*, 33, 1960, p. 1002.

(<sup>3</sup>) E. ÜBELACKER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 976.

(<sup>4</sup>) G. BUSCH et Y. THIECHE, *Rep. Int. Conf. Physics of Semiconductors*, Exeter, juillet 1962.



ÉLECTROCHIMIE. — *Étude polarographique du trichloroéthylétain.*  
Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARGUERITE DEVAUD, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement polarographique en milieu aqueux du trichloroéthylétain est lié à la nature des produits d'hydrolyse. La réduction a lieu toujours en un seul stade de 3 F qui peut être scindé en plusieurs vagues. Le produit réduit est l'éthylétain. Toutes les réductions sont inhibées par l'adsorption d'entités en solution et du produit réduit.

L'étude polarographique des trihalogéno-aryl ou alkylétain a fait l'objet de peu de travaux : le triiodométhylétain a été polarographié dans l'acide chlorhydrique et la soude [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]; le trichlorophénylétain a été étudié dans le diméthylformamide anhydre (<sup>3</sup>). Aucun mécanisme de réduction n'est proposé.

Nous nous sommes intéressée au trichloroéthylétain. Selon une approximation grossière, nous pouvons dire qu'en milieu acide, il existe en solution des ions I plus ou moins polycondensés contenant des liaisons Sn-O-Sn. Vers pH 5, se forme un composé défini que nous écrirons  $(C_2H_5SnOOH)_n$  acide éthylstannonique. Puis, en milieu basique, il y a dépolymérisation lente avec formation d'un polyanion II fortement condensé puis d'un anion plus simple III et en milieu très basique de l'anion  $C_2H_5SnOO^-$ . Le comportement polarographique va donc dépendre du pH, du temps et de la constitution du tampon. Les borates, les phosphates et les acides organiques complexants en réagissant sur les produits d'hydrolyse entraînent une disparition des vagues entre pH 2-11. Nous avons utilisé dans cette zone des mélanges contenant  $NaCH_3COO$  ou  $NH_4CH_3COO$  ou  $NH_4Cl$  ou  $NaHCO_3$ .

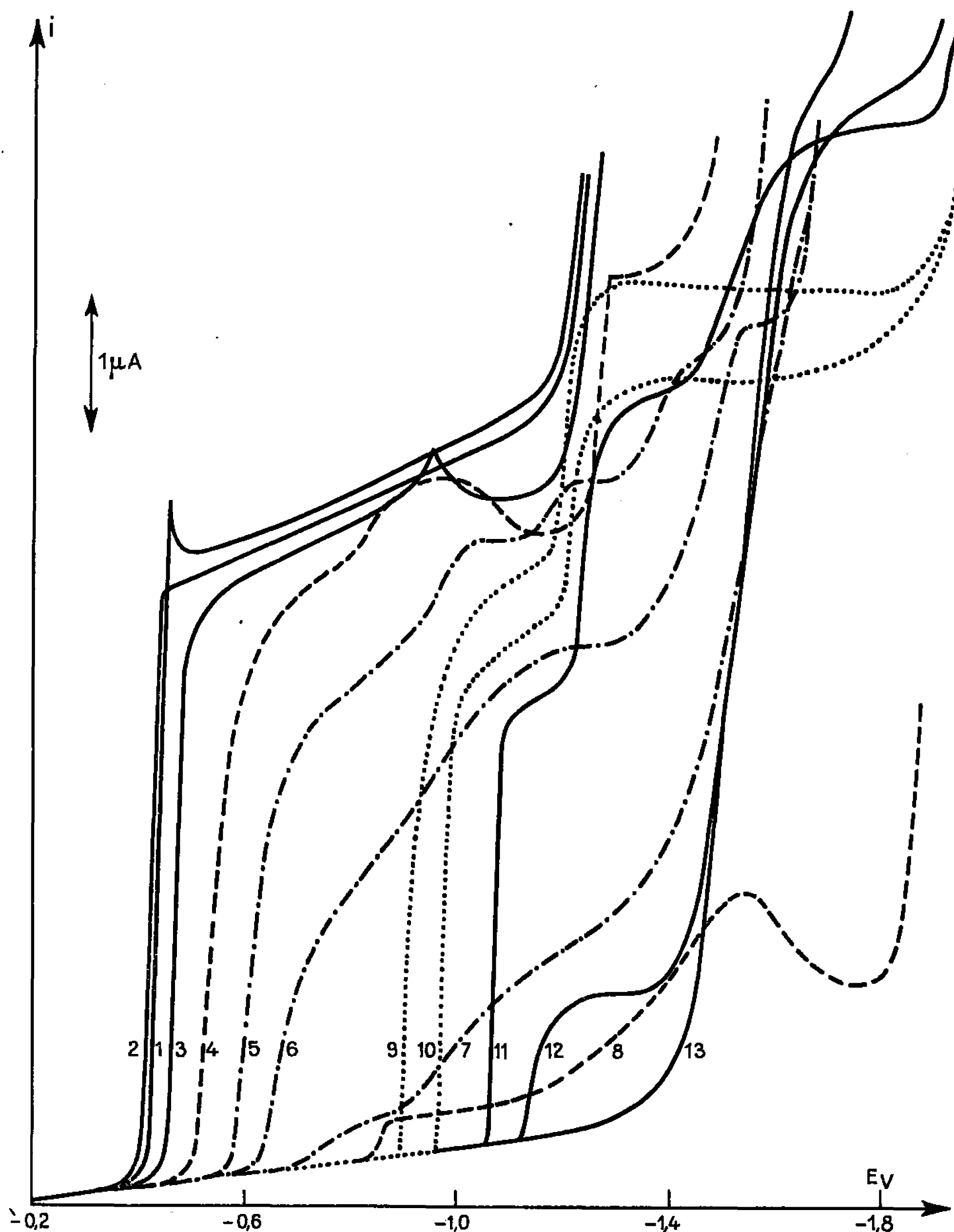
Toutes les réactions électrochimiques sont irréversibles et mettent globalement en jeu 3 F par atome-gramme d'étain. Le produit réduit isolé est  $(C_2H_5Sn)_n$ .

L'évolution du polarogramme avec le pH est représentée sur la figure. Les phénomènes semblent donc particulièrement complexes.

1. RÉDUCTION EN MILIEU ACIDE. — a.  $pH < 2$ . — La réduction a lieu suivant une vague  $A_1$  qui peut se terminer par un pic en présence d'ions  $Cl^-$ . Une deuxième vague  $A_2$  presque confondue avec le front de décharge du tampon apparaît vers pH 2 ou à température élevée.  $A_1$  possède les caractères d'une vague d'adsorption.

La courbe électrocapillaire montre que le produit réduit est adsorbé à l'électrode, ce qui inhibe la réaction électrochimique. La vague  $A_1$  correspond donc à la réduction normale de I; lorsque la goutte est totalement recouverte par le film inhibiteur, il y a limitation du courant, la réduction peut se poursuivre au-delà du potentiel de désorption c'est-à-dire suivant  $A_2$ .





Évolution des polarogrammes avec le pH. 25°C.  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> (solutions fraîches).

(1) HCN; (2) pH 1,1; (3) pH 2,0; (4) pH 3,7; (5) pH 4,6; (6) pH 5,5; (7) pH 6,9; (8) pH 9,1; (9) pH 9,7; (10) pH 10,7; (11) pH 12,0; (12) pH 12,7; (13) NaOH N.

*b.*  $2 < \text{pH} < 4$ . — En plus de  $A_1$  et  $A_2$ , apparaît à potentiel assez élevé une vague supplémentaire  $A_3$  qui est fortement déplacée vers les potentiels anodiques par dilution. La hauteur des trois vagues est proportionnelle à la concentration, à la racine carrée de la pression de mercure; la diffusion régit donc l'ensemble de la réduction.  $A_1$  et  $A_2$  conservent les caractères d'une vague d'adsorption. La courbe électrocapillaire montre que le produit réduit est toujours adsorbé.



Nous pouvons donc proposer l'interprétation suivante :  $A_1$  correspond à la réduction normale de I, l'adsorption du produit réduit limitant sa hauteur; suivant  $A_2$  a lieu la réduction inhibée par les différentes structures du produit réduit;  $A_3$  pourrait correspondre à la fin de la réduction, après désorption du composé réduit.

c.  $4 < \text{pH} < 7$ . — Les polarogrammes évoluent beaucoup avec le temps.

Avant équilibre, la réduction a lieu en quatre vagues  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et B.  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  correspondent à la réduction de I.

Lorsque l'état d'équilibre est réalisé,  $A_2$  et  $A_3$  ont disparu,  $A_1$  qui subsiste aux faibles concentrations ou dans les tampons de  $\text{pH} < 5$  a une hauteur très faible, au contraire la vague B a augmenté de hauteur, le courant limite total  $i$  a peu varié. Il est donc logique d'attribuer B à la réduction de l'acide.

La hauteur de  $A_1$  est limitée avec la concentration  $c$ ; les courants  $i_A$  (correspondant à  $A_1 + A_2 + A_3$ ) et  $i_l$  sont proportionnels à  $c$ .  $i_l$  varie avec la pression de mercure  $h$  selon la loi  $i = k\sqrt{h}$ ,  $i_A$  est indépendant de  $h$ ,  $i_A$  diminue quand  $h$  augmente : anomalie déjà constatée par plusieurs auteurs [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)] qui admettent soit un caractère cinétique de la vague soit la superposition d'une vague catalytique de l'hydrogène. La superposition d'une vague catalytique de  $\text{H}_2$  nous semble ici possible. Dans les solutions vieilles,  $A_1$  est une vague cinétique.

La courbe électrocapillaire montre que le produit réduit et un composé en solution sont adsorbés. Par comparaison avec les deux domaines précédents, nous déduisons que l'entité en solution qui est adsorbée est vraisemblablement l'acide.

L'interprétation proposée est la suivante :

— selon  $A_1$ , il y a réduction de I inhibée par l'adsorption de l'acide, l'adsorption du produit réduit limite la hauteur de  $A_1$ ;

— selon  $A_2$  a lieu la réduction de I inhibée par le produit réduit seul. Selon  $A_3$ , on observe la fin de la réduction de I; l'ensemble des trois vagues prend un caractère cinétique quand le pH augmente;

— selon B, l'acide est réduit normalement.

2. RÉDUCTION EN MILIEU BASIQUE. — a.  $7 < \text{pH} < 9,5$ . — La hauteur de l'ensemble des vagues a fortement diminué par rapport aux autres domaines. L'hypothèse de la formation d'un polyanion II non électro-réductible permet de rendre compte de la plupart des phénomènes observés. Les réactions chimiques sont très lentes et ne sont pas du premier ordre.

La réduction a lieu selon deux vagues C et B; B correspond à la réduction de l'acide, C à la réduction du polyanion III. Aucun des courants limites n'est proportionnel à  $c$ . B et C sont des vagues cinétiques. Le maximum terminant B dépend de la constitution du tampon et disparaît par vieillissement des solutions.



En conclusion, III est réduit cinétiquement selon C avec inhibition éventuelle par les ions en solution et le produit réduit; B correspond à la réduction cinétique de l'acide; le polyanion qui existe en grande quantité n'est pas réductible.

b.  $9,5 < \text{pH} < 11$ . III se réduit en quatre vagues  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  au maximum.  $C_1$  est caractérisé par une brusque montée de courant. La hauteur de  $C_1$  est limitée avec la concentration, seul le courant  $i_r$  est proportionnel à  $c$ . La courbe électrocapillaire montre que le produit réduit et un composé en solution sont adsorbés.

Le vieillissement des solutions entraîne une diminution considérable du courant  $i_r$ , ce qui est en accord avec l'hypothèse de la formation lente de II qui n'est pas réductible.

Nous pouvons donc proposer l'interprétation suivante :  $C_1$  correspond à la réduction inhibée par le dépolarisant lui-même. Suivant  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  a lieu la fin de la réduction plus ou moins inhibée par l'adsorption du dépolarisant et du produit réduit.

c.  $11 < \text{pH} < 14$ . — L'ion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnOO}^-$  apparaît. La réduction se fait en trois vagues  $C_1$ ,  $C_2$  et D. D caractérisant l'ion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnOO}^-$  subsiste seul dans la soude N.  $C_1$  et  $C_2$  prennent un caractère cinétique quand le pH augmente. Il y a toujours inhibition par l'adsorption de l'anion III et du produit réduit.

La diminution du courant total par vieillissement est moins importante que précédemment, II se forme en quantité plus faible.

Nous pouvons donc dire que selon  $C_1$  a lieu la réduction de III inhibée par lui-même, suivant  $C_2$  III se réduit avec inhibition par le produit réduit et par III. La réduction de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnOO}^-$  se fait normalement selon D.

3. CONCLUSION. — L'étude polarographique du trichloroéthylétain montre que la morphologie du polarogramme est variable suivant les produits d'hydrolyse en solution. Il y a en général adsorption à l'électrode des polyanions, de l'acide et quel que soit le pH du produit réduit. Un polyanion non électroréductible se forme lentement en milieu basique.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) V. F. TOROPOVA et M. K. SAIKINA, *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, Akad. Nauk. S. S. S. R., 1, 1953, p. 210; *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 12579.

(<sup>2</sup>) M. K. SAIKINA, *Uchenye Zapiski Kazan. Gosudarst. Univ. im V. I. Ul'yanova Lenina Khim.*, 116, n° 2, 1956, p. 129; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 7191.

(<sup>3</sup>) R. BAKER-ALLEN, Univ. Microfilm L. C. Card No. Mic 59-2655; *Dissertation Abstr.*, 20, 1959, p. 897.

(<sup>4</sup>) P. DELAHAY et J. STRASSNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 893.

(<sup>5</sup>) J. M. LOS, L. B. SIMPSON et K. WIESNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1564.

(<sup>6</sup>) S. G. MAIRANOVSKII, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 77.

(I. N. S. de Chimie industrielle de Rouen,  
76-Mont-Saint-Aignan).



**ÉLECTROCHIMIE.** — *Étude de la convection naturelle en solutions concentrées : relation entre la hauteur d'une électrode verticale et le courant limite de diffusion.* Note (\*) de M. MICHEL DAGUENET, présentée par M. René Lucas.

Le courant limite de diffusion est proportionnel à la hauteur de l'électrode élevée à la puissance  $3/4$  quand on tient compte de la variation avec la concentration du coefficient de diffusion de l'espèce qui diffuse.

La vitesse globale d'une réaction hétérogène est souvent déterminée par le transport dans la solution des produits qui participent à la réaction. Lorsque la solution est suffisamment diluée pour que le coefficient de diffusion puisse être supposé constant, Levitch a calculé le flux limite de diffusion sur la surface dans plusieurs cas <sup>(1)</sup>. Par exemple, en régime de convection naturelle, la surface étant plane et verticale, le flux limite total est proportionnel à la hauteur de la surface élevée à la puissance  $3/4$ .

Néanmoins, de nombreuses réactions hétérogènes se déroulent en solution concentrée où le coefficient de diffusion n'est plus constant. Mais, dans le cas de la convection naturelle, des expériences récentes ont montré que la loi valable pour les solutions diluées s'applique encore aux solutions concentrées. En particulier, Kritchmar <sup>(2)</sup>, étudiant la dissolution anodique du cuivre dans l'acide orthophosphorique concentré, montre que le coefficient de diffusion varie avec la concentration et prouve expérimentalement que le courant limite de diffusion est proportionnel à la hauteur de l'électrode élevée à la puissance  $3/4$ . Nous nous proposons de justifier cette relation en suivant un raisonnement analogue à celui utilisé antérieurement <sup>(3)</sup> dans le cas d'une électrode à disque tournant <sup>(4)</sup> et d'une électrode plane balayée par la solution <sup>(5)</sup>.

Supposons un mélange isotrope de deux constituants, le régime laminaire et permanent, la température constante, la vitesse du liquide petite devant celle du son. La résolution du problème s'effectue à partir des équations fondamentales <sup>(6)</sup> :

$$(1) \quad \rho \left( \frac{\partial c}{\partial t} + v \text{ grad } c \right) = - \text{div } J = \text{div } (\rho D \text{ grad } c) ;$$

$$(2) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho v_k) = 0 ;$$

$$(3) \quad \rho \left( \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) + \delta_{ik} \mu \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right] + \text{force de pesanteur}.$$

L'équation (1) n'est valable qu'en absence de transport par migration. Les équations (2) et (3) sont écrites sous forme tensorielle dans un système d'axes cartésiens orthonormés;  $\rho$  est la densité du fluide,  $\eta$  le premier coefficient de viscosité,  $\mu$  le second,  $D$  le coefficient de diffusion,  $t$  le temps,  $p$  la pression,  $c$  la concentration définie comme le rapport de la masse du constituant qui réagit à l'électrode à la masse totale de liquide contenu



dans un élément de volume donné;  $J$  est le flux de diffusion,  $v$  la vitesse du liquide,  $v_i$  sa composante sur l'axe  $Ox_i$ ,  $\delta_{ik} = 1$  si  $i = k$  et  $\delta_{ik} = 0$  si  $i \neq k$ .

Soient  $y$  la distance normale à la surface plane et verticale, comptée positivement vers l'extérieur et  $x$  la distance verticale comptée positivement vers le haut à partir du bord inférieur de la surface. Celle-ci peut être assimilée au demi-plan  $y = 0$ ,  $x \geq 0$  si sa largeur et sa hauteur sont grandes devant l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique. On peut alors supposer que les inconnues  $p$ ,  $v$ ,  $c$  sont fonction seulement des deux variables  $x$  et  $y$  et montrer que les équations (1) et (2) et les projections de (3) sur les axes se simplifient <sup>(1)</sup>. Il vient alors à la place de (1), (2) et (3) :

$$(4) \quad \rho \left( v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho D \frac{\partial c}{\partial y} \right);$$

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y) = 0;$$

$$(6) \quad \rho \left( v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial v_x}{\partial y} + g(\rho_\infty - \rho),$$

$\rho_\infty$  est la valeur de  $\rho$  au sein de la solution et  $g$  l'accélération de la pesanteur. La solution du système est déterminée par les conditions aux limites :

$$(7) \quad \begin{cases} \text{pour } y = 0 : & v_x = v_y = 0, & c = 0, & \eta = \eta_0, & \rho = \rho_0, & D = D_0; \\ \text{pour } y \rightarrow \infty : & v_x \text{ et } v_y \rightarrow 0, & c \rightarrow c_\infty, & \rho \rightarrow \rho_\infty. \end{cases}$$

Si l'on suppose que les variations de  $\rho$  avec la concentration sont faibles, on peut écrire <sup>(1)</sup> :

$$(8) \quad \rho = \rho_\infty + \left( \frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{c=c_\infty} (c - c_\infty),$$

d'où

$$(9) \quad g(\rho_\infty - \rho) = g\alpha C,$$

avec

$$(10) \quad \alpha = \left( \frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{c=c_\infty} c_\infty \quad \text{et} \quad C = \frac{c_\infty - c}{c_\infty}.$$

L'équation (5) se vérifie identiquement si l'on pose

$$(11) \quad \rho v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \rho v_y = - \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

En introduisant la variable sans dimension (12) :

$$(12) \quad u = \left( \frac{g\alpha\rho_0}{4\eta_0^2} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{y}{x^{\frac{1}{4}}}$$

et les fonctions sans dimension

$$(13) \quad u = 4\eta_0 \left( \frac{g\alpha\rho_0}{4\eta_0^2} \right)^{\frac{1}{4}} x^{\frac{3}{4}} f(u); \quad N = \frac{\eta}{\eta_0}; \quad R = \frac{\rho}{\rho_0}; \quad \Delta = \frac{\rho_0 D}{\eta_0}.$$



On peut écrire (4), (6), (7) sous la forme :

$$(14) \quad R \Delta C'' + \frac{d}{dC} (R \Delta) C'^2 + 3fC' = 0;$$

$$(15) \quad \frac{2}{R} f'^2 - \frac{3}{R} f f'' - 3 \frac{d}{dC} \left( \frac{1}{R} \right) C' f f' \\ - N \left[ 2 \frac{d}{dC} \left( \frac{1}{R} \right) C' f'' + \frac{1}{R} f''' - C'^2 \frac{d}{dC} \left( \frac{1}{R} \right) f' \right] - \frac{dN}{dC} C' \left[ \frac{1}{R} f'' + \frac{d}{dC} \left( \frac{1}{R} \right) C' f' \right] = C;$$

$$(16) \quad \begin{cases} \text{pour } u = 0 : & f' = f = 0, & C = 1; \\ \text{pour } u \rightarrow \infty : & f' \text{ et } f \rightarrow 0, & C \rightarrow 0. \end{cases}$$

On constate que les seules variables qui figurent dans (14), (15) et (16) sont  $u$  et  $c_\infty$ , cette dernière étant contenue implicitement dans les fonctions  $R$ ,  $N$ ,  $\Delta$ . On peut donc écrire :  $C = q(u, c_\infty)$ , puis

$$(17) \quad c = c_\infty (1 - q),$$

d'où l'on déduit l'expression du flux de diffusion à la surface :

$$(18) \quad J_{y=0} = - \left( \rho D \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = \rho_0 D_0 c_\infty x^{\frac{1}{4}} \left[ \frac{g \rho_0}{4 \eta_0^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{c=c_\infty} c_\infty \right]^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\partial q}{\partial u} \right)_{u=0}.$$

Si un transport par migration se superpose au transport par diffusion convective, l'équation (1) n'est plus valable. Quand l'électrolyte est binaire, on peut écrire à la place de (1),  $c$ ,  $n$ ,  $D$  et  $c_2$ ,  $n_2$ ,  $D_2$  étant respectivement la concentration, la valence et le coefficient de diffusion des deux ions :

$$(19) \quad \begin{cases} \rho \frac{\partial c}{\partial t} = - \operatorname{div} \left( \rho c v - \rho D \operatorname{grad} c + \frac{a D n \rho F E c}{RT} \right), \\ \rho \frac{\partial c_2}{\partial t} = - \operatorname{div} \left( \rho c_2 v - \rho D_2 \operatorname{grad} c_2 - \frac{a_2 D_2 n_2 \rho F E c_2}{RT} \right), \end{cases}$$

où  $a$  et  $a_2$  sont deux fonctions sans dimension de la concentration telles qu'on puisse représenter la mobilité des deux ions par  $aFD/RT$  et  $a_2FD_2/RT$  (en solution diluée.  $a = a_2 = 1$ );  $F$  le Faraday et  $E$  le champ électrique.

Si l'on admet que la solution est électriquement neutre, on a  $cn = c_2 n_2$ . Si le champ électrique est colinéaire en chaque point au courant, on déduit de (19) le système qui remplace (14)

$$(20) \quad \begin{cases} 3fC' + R \Delta C'' + C'^2 \frac{d}{dC} (R \Delta) - n L C' \frac{d}{dC} (R \Delta a) - n R \Delta a L' = 0, \\ 3fC' + R \Delta_2 C'' + C'^2 \frac{d}{dC} (R \Delta_2) + n_2 L C' \frac{d}{dC} (R \Delta_2 a_2) + n_2 R \Delta_2 a_2 L' = 0. \end{cases}$$

En posant

$$(21) \quad \frac{FE_y C}{RT} = L_{(u)} \left( \frac{g \alpha \rho_0}{4 \eta_0^2} \right)^{\frac{1}{4}} x^{-\frac{1}{4}} \quad \text{et} \quad \Delta_2 = \frac{D_2 \rho_0}{\eta_0}.$$



Si le deuxième ion ne se décharge pas, le courant correspondant est nul à la surface de l'électrode; on obtient ainsi la condition aux limites supplémentaire

$$(22) \quad C'_{(u=0)} + n_2 a_2 L_{(u=0)} = 0.$$

On voit que (20) et (22) ne dépendent que de  $u$  et de  $c_\infty$ . La densité du courant limite de diffusion est donc égale au produit du flux à la surface (18) par  $F n [1 + (an/a_2 n_2)]$  (ou par  $Fz$  en absence de migration,  $z$  représentant le nombre d'électrons échangés dans la réaction). Le courant limite de diffusion sur une surface de largeur  $b$  et de hauteur  $h$  est donc égal à

$$(23) \quad I = \frac{3}{4} \rho_0 D_0 c_\infty b F n \left( 1 + \frac{an}{a_2 n_2} \right) h^{\frac{3}{4}} \left[ \frac{g \rho_0}{4 \eta_0^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{c=c_\infty} c_\infty \right]^{\frac{1}{4}} \left[ \frac{\partial q(u, c_\infty)}{\partial u} \right]_{u=0}.$$

Bien que le coefficient de diffusion n'ait pas été supposé constant comme en solution diluée, l'équation (23) montre que le courant limite de diffusion  $I$  est encore proportionnel à la hauteur de l'électrode élevée à la puissance  $3/4$ .

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) V. G. LEVITCH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New York, 1962 (traduction anglaise).

(<sup>2</sup>) S. I. KRITCHMAR, *Zhur. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p. 817.

(<sup>3</sup>) M. DAGUENET, *Thèse Docteur ès Sciences physiques*, Paris, 1965; Publ. Scient. Techn. Min. Air (sous presse).

(<sup>4</sup>) M. DAGUENET et D. SCHUHMAN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2811.

(<sup>5</sup>) M. DAGUENET et D. SCHUHMAN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4731.

(Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude électrochimique du comportement anodique d'alliages fer-aluminium en milieu sulfurique.* Note (\*) de MM. GÉRARD PINARD-LEGRY et JEAN MONTUELLE, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que les alliages Fe-Al sont susceptibles de se passiver dans l'acide sulfurique normal lorsqu'ils sont portés à un potentiel convenable (<sup>1</sup>). Nous étudions ici la cinétique de formation des couches de passivation par des techniques électrochimiques ainsi que la nature des couches épaisses formées sous des potentiels anodiques plus élevés.

Nous avons étudié quatre alliages Fe-Al, de concentrations atomiques en aluminium de 8, 18, 28 et 40 %, dans une solution de  $H_2SO_4$  diluée, désaérée par barbotage d'azote et maintenue à 25°C; les couches de passivation étaient formées par maintien au potentiel de + 500 mV par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux.

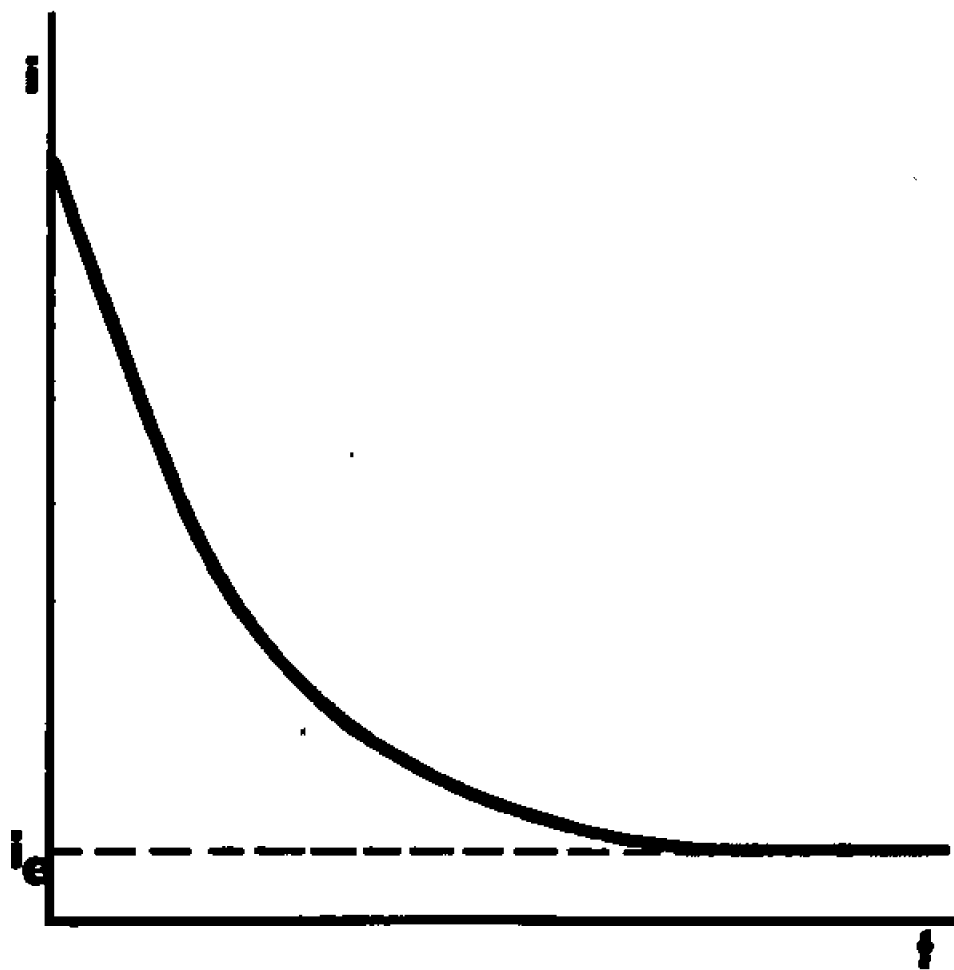


Fig. 1. — Courbe schématique  $i = f(t)$ .  
 $i_e$ , courant d'entretien de la couche passive.

Nous avons utilisé deux méthodes expérimentales permettant d'accéder à la cinétique de formation des couches : d'une part, la mesure en fonction du temps de l'intensité qui traverse l'échantillon maintenu à l'aide d'un potentiostat au potentiel choisi (expériences potentiostatiques), d'autre part, la détermination du temps de dépassivation avec ou sans courant cathodique imposé (<sup>2</sup>) (expériences galvanostatiques). Dans la première technique, la quantité totale d'électricité fournie à l'échantillon est la somme de deux termes :  $q_1$  qui sert à la formation de la couche et  $q_2$  à son entretien;  $q_1$  est obtenu par intégration de la courbe  $i = f(t)$  enregistrée (fig. 1) :  $q_2 = i_e t$  où  $i_e$  est le courant d'entretien de la couche à l'équilibre (nous avons admis qu'à potentiel imposé,  $i_e$  restait sensiblement constant). Il est donc possible de représenter la courbe de croissance de



la couche sous la forme :  $q_1 = f(t)$  ou mieux encore, sous la forme  $\Delta q_1 / \Delta t = f(t)$ ; ainsi, les courbes 1 et 3 de la figure 2 sont relatives aux expériences potentiostatiques réalisées sur les alliages à 40 et 18 % d'aluminium respectivement.

Dans la seconde technique, nous mesurons la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de la couche arrivée à différents stades de sa croissance, ce stade à un instant  $t$  étant caractérisé par l'intensité traversant l'échantillon au même moment. D'après les auteurs de la référence <sup>(2)</sup>, la détermination du temps de dépassivation avec et sans courant catho-

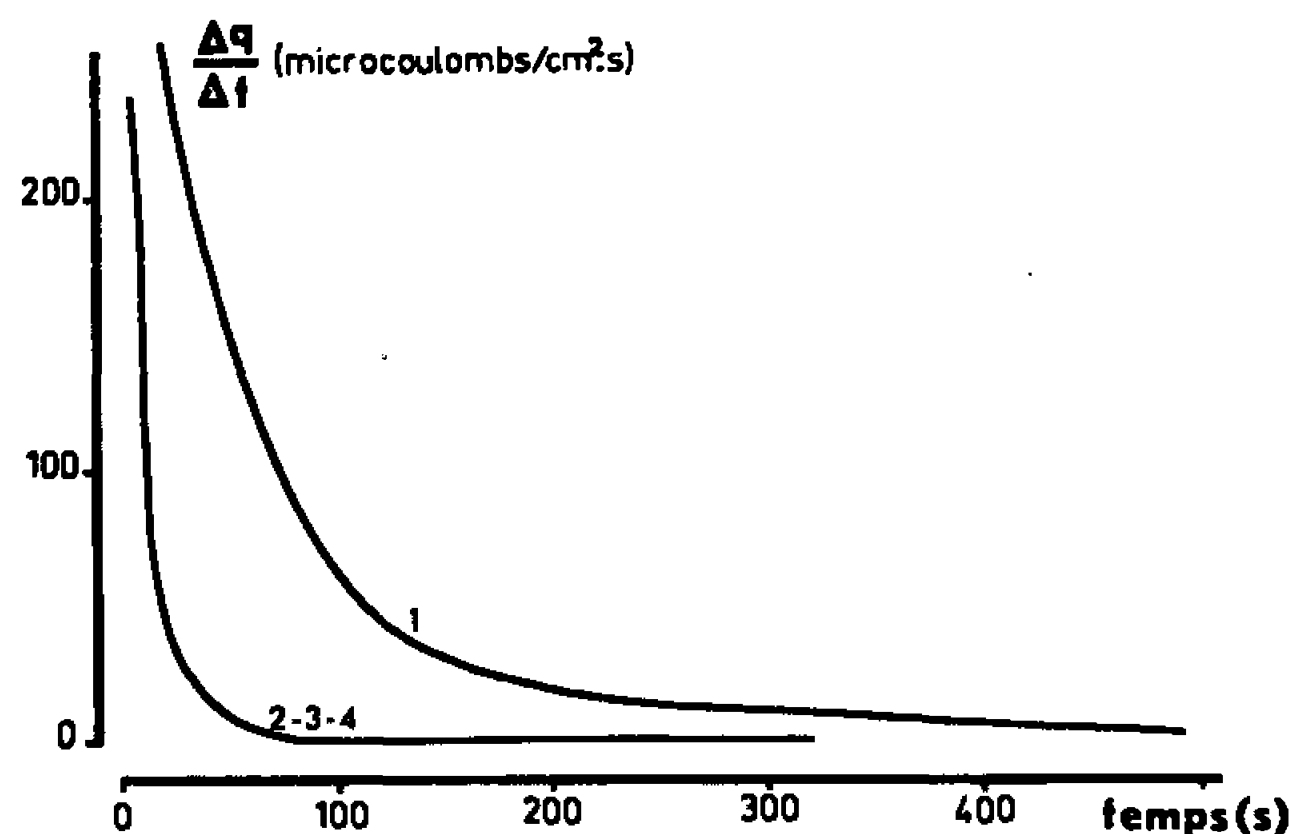


Fig. 2. — Courbes de croissance des couches de passivation (alliages à 18 et 40 % :  $H_2SO_4$  2N désaéré,  $\theta = 25^\circ C$ ).

Courbes 1 et 3 : expériences potentiostatiques sur alliages à 40 et 18 % d'aluminium.  
Courbes 2 et 4 : expériences galvanostatiques sur les alliages à 40 et 18 % d'aluminium.

dique imposé, permet de calculer la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de la couche protectrice à divers instants de sa formation par la formule

$$q = i_r t_2 \left( \frac{t_1}{t_1 - t_2} \right),$$

$i_r$ , est l'intensité du courant cathodique imposé;

$t_2$ , temps de réduction de la couche avec le courant imposé  $i_r$ ;

$t_1$ , temps de réduction en l'absence de courant imposé.

Ces temps  $t_1$  et  $t_2$ , sont déterminés en suivant la décroissance du potentiel de l'échantillon.

De la même façon que précédemment, les courbes 2 et 4 de la figure 2 représentent les variations de  $\Delta q / \Delta t$  pour les deux alliages à 40 et 18 % en fonction de la durée préalable du traitement de passivation.

Le diagramme de la figure 2 rassemble les deux familles de courbes 1 et 3 d'une part, 2 et 4 d'autre part; les courbes 1 et 3 traduisent la loi de croissance de la totalité de la couche; par contre, les courbes 2 et 4 traduisent uniquement la loi de formation de l'oxyde ferrique de cette



couche puisque, seul ce composé peut être réduit au cours des expériences galvanostatiques sous courant cathodique. On constate que pour l'alliage à 18 % d'aluminium, les courbes 3 et 4 sont pratiquement identiques ce qui montre que, dans cet alliage, la couche de passivation est essentiellement formée par de l'oxyde ferrique. Par contre, pour l'alliage à 40 %, si la formation d'oxyde ferrique est obtenue rapidement (courbe 2), la couche de passivation n'atteint son état définitif qu'au bout d'un temps très long (courbe 1), ce qui suggère la formation d'alumine. En définitive, l'aluminium ne semble donc jouer qu'un rôle mineur dans la passivation de l'alliage à 18 % d'aluminium, tandis qu'il joue un rôle important pour l'alliage à 40 % d'aluminium dont la couche passive est formée non seulement d'oxyde ferrique, mais également d'alumine.

Des études identiques ont établi que, les alliages à 8 et 28 % d'aluminium se comportent respectivement comme ceux à 18 et 40 %. En outre, les expériences de réduction cathodique montrent que, parmi les alliages étudiés, ce sont les plus concentrés en aluminium qui présentent la couche protectrice la plus épaisse : en effet, la quantité d'électricité nécessaire à la réduction des couches croît en même temps que la teneur en aluminium. Nous avons d'autre part, mesuré le courant nécessaire à l'entretien des diverses couches passives, dont la valeur est représentative de leur pouvoir protecteur (tableau I); il apparaît ainsi qu'une même protection peut être conférée aux alliages par des couches d'épaisseurs différentes.

TABLEAU I.

*Quantité d'électricité nécessaire à la réduction de la couche  
et courant d'entretien de la couche formée sur les différents alliages.*

	Teneurs atomiques en aluminium (%).			
	40.	28.	18.	8.
Épaisseur de l'oxyde ferrique exprimée par $q$ (Cb/cm <sup>2</sup> ).....	700	300	170	100
Pouvoir protecteur exprimé par le cou- rant d'entretien $i_e$ (μA/cm <sup>2</sup> ).....	3 à 4		15 à 20	

Enfin, nous avons étudié des couches plus épaisses créées par oxydation anodique de l'alliage à 40 % d'aluminium maintenu à un potentiel de + 5 V par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux; dans l'acide sulfurique normal, l'épaisseur de la couche à l'équilibre atteint 15 μm environ; l'analyse par diffraction des rayons X fournit un diagramme d'alumine γ de paramètre dilaté; il s'agit très vraisemblablement, d'un mélange d'alumine amorphe et d'un oxyde mixte du type  $[x\% \text{Al}_2\text{O}_3 \gamma (7,89 \text{ \AA}) + y\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma (8,3 \text{ \AA})]$ , qui par chauffage à 1000°C donne un mélange parfaitement cristallisé de  $[\text{Al}_2\text{O}_3 z + \varepsilon \text{Fe}_2\text{O}_3 z]$  et de  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 z + \varepsilon' \text{Al}_2\text{O}_3 z]$  ( $\varepsilon$  et  $\varepsilon'$  étant des coefficients petits).



L'analyse de l'interface métal-oxyde à la microsonde électronique de Castaing, permet de préciser que le rapport  $[Al]/[Fe]$  est beaucoup plus élevé dans la couche d'oxyde que dans le métal.

En mesurant la quantité d'électricité  $q$  nécessaire à la réduction de la couche d'oxydation formée à des potentiels  $E$  compris entre 500 et 5000 mV, nous avons observé que la fonction  $q = f(E)$  croît régulièrement et qu'il n'y a pas de discontinuité nette lors du passage de la zone passive à la zone transpassive; cette observation autorise à penser que les propriétés structurales des couches épaisses créées par oxydation anodique sont également valables pour les couches de passivation qui sont trop minces pour être étudiées facilement par les techniques métallographiques.

*En conclusion*, la discontinuité mise en évidence antérieurement (<sup>1</sup>), dans le comportement des alliages Fe-Al en fonction de leur teneur en aluminium peut être expliquée par la variation assez brutale de la composition de la couche passive; pour les alliages à 8 et 18 % d'aluminium, la couche est formée essentiellement d'oxyde ferrique tandis que pour les alliages à 28 et 40 % elle renferme, en plus, une forte proportion d'alumine.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) G. PINARD-LEGRY et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3899.

(<sup>2</sup>) M. CUNHA BELO, PH. BERGE, J. MONTUELLE et G. CHAUDRON, *Corrosion et Anti-corrosion*, 12, n° 7, 1964, p. 297.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,  
Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



MÉTALLURGIE. — *Influence de l'oxygène sur la protection anodique par  $\text{CuSO}_4$  en milieu sulfurique de l'acier 18-8 hypere trempé.* Note (\*) de MM. ROGER J. A. POTVIN et MICHEL VOINOV, présentée par M. Georges Chaudron.

La passivation de l'acier 18-8 par  $\text{CuSO}_4$  dans une solution d'acide sulfurique à 20 % est favorisée par la présence d' $\text{O}_2$ . On a trouvé que  $\text{O}_2$  joue le même rôle que  $\text{Cu}^{++}$  et son courant de réduction s'ajoute à celui de  $\text{Cu}^{++}$ .

Les courbes potentiostatiques de passivation de Fe, Cr, Ti, des aciers inoxydables, etc., mettent en évidence un potentiel de passivation et un courant critique de passivation à partir desquels, lorsque le potentiel croît, le courant mesuré décroît. Le métal ou alliage devient alors passif. D'après Stern (<sup>1</sup>), il est possible d'obtenir la passivation au moyen de tout oxydant dont le potentiel normal est supérieur au potentiel de passivation et dont le courant de réduction est supérieur au courant critique de passivation. Dans ces conditions, le potentiel mixte de l'électrode se trouve déplacé dans le domaine de passivation. L'oxygène jouerait le rôle d'un oxydant ordinaire et sa présence n'est pas nécessaire pour obtenir la passivation. C'est ainsi que Greene (<sup>2</sup>) a montré qu'en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N la vitesse de dissolution d'un alliage Fe-Cr 16 % était sensiblement la même sous atmosphère d' $\text{H}_2$  et sous  $\text{O}_2$ . De même, Makrides (<sup>3</sup>) a montré que  $\text{Fe}^{3+}$  pouvait passiver l'acier inoxydable AISI-410 mais non le fer, car la vitesse de réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  est supérieure au courant critique de passivation de l'acier tout en étant inférieure à celui du fer. Nous avons montré (<sup>4</sup>) que  $\text{Cu}^{++}$  pouvait passiver l'acier 18-8 en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de différentes concentrations. Cependant, les mesures ont été effectuées dans des solutions contenant de l'oxygène en équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère. Il fallait donc déterminer si la passivation était due à l'action directe de  $\text{Cu}^{++}$  et de  $\text{O}_2$  dissous, ou si la présence de cuivre métallique sur l'électrode accélérail la décharge de  $\text{O}_2$ , comme le suppose Tomashov dans le cas d'un acier 18-8 contenant 1,2 % de cuivre (<sup>5</sup>). Ceci est possible en effet si la surtension de  $\text{O}_2$  sur Cu est inférieure à la surtension de  $\text{O}_2$  sur l'acier 18-8. Dans ce cas, en l'absence de  $\text{O}_2$ , il ne serait pas possible d'obtenir la passivation par  $\text{Cu}^{++}$ .

A l'aide d'un potentiostat électronique à réponse rapide ( $\simeq 2 \mu\text{s}$ ) et d'un amplificateur à réponse logarithmique, nous avons enregistré des courbes E (log I) pour l'acier 18-8 hypere trempé, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 20 %, saturé de  $\text{O}_2$  ou encore saturé de  $\text{N}_2$  par barbotage d'un de ces deux gaz. Les mesures sont effectuées à 25°C pour différentes valeurs de la concentration en  $\text{CuSO}_4$  dans la solution. Les surfaces sont préparées par polissage mécanique jusqu'au papier 600. L'électrode, de surface active 0,5 cm<sup>2</sup>, est plongée dans l'électrolyte pendant 15 mn, puis la tension de consigne est fixée à — 600 mV/calomel pendant 1 mn avant de la faire varier



vers des valeurs positives à une vitesse de 20 mV/m. S'il est nécessaire, les solutions sont dégazées par ébullition et refroidissement sous l'azote purifié.

Lorsque la solution est saturée en  $O_2$ , les courbes  $E(\log I)$  sont déplacées vers la gauche quand la concentration en  $Cu^{++}$  croît (*fig. 1*).

Lorsque la solution est saturée en  $N_2$  (*fig. 2*), on observe un déplacement identique. Cependant, en l'absence de  $O_2$ , une concentration

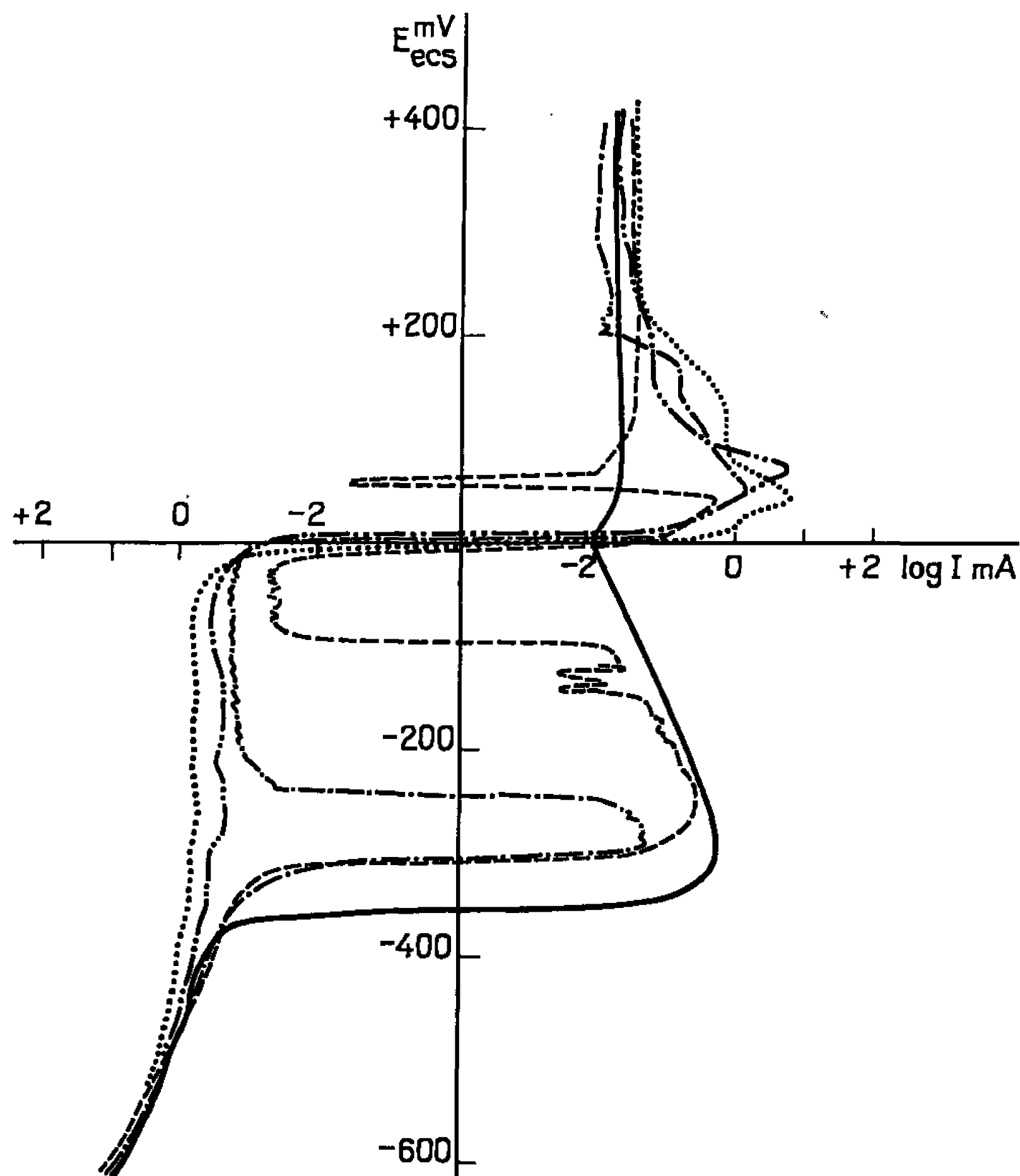


Fig. 1. — Courbe  $E(\log I)$  dans  $H_2SO_4$  (20 %) saturé d' $O_2$  par barbotage.

- $CuSO_4 = 0$  g/l;
- - -  $CuSO_4 = 0,5$  g/l;
- x -  $CuSO_4 = 2$  g/l;
- - - -  $CuSO_4 = 0,1$  g/l;
- . . -  $CuSO_4 = 1$  g/l.

de 0,1 g/l en  $CuSO_4$  n'est pas suffisante pour modifier appréciablement la courbe, alors que lorsque la solution est saturée en  $O_2$ , l'effet est très marqué. A l'opposé, en l'absence de  $O_2$  et pour  $(CuSO_4) = 1$  g/l, le domaine actif de l'acier est encore visible, alors que ce domaine disparaît lorsque la solution est saturée en  $O_2$ . Pour des potentiels voisins de +100 mV/calomel, on note la présence d'un pic de courant qui est vraisemblablement dû



à la dissolution du cuivre déposé sur l'acier inoxydable lorsque le potentiel de consigne est inférieur au potentiel d'oxydation du cuivre. En effet, lorsque la tension décroît, à partir de valeurs positives, ce pic n'est pas observé.

La forme des courbes suggère que la vitesse de réduction des ions  $\text{Cu}^{++}$  est limitée par leur vitesse de diffusion, quelle que soit leur concentration. Ceci est probablement dû au fait que la surtension d'activation du dépôt

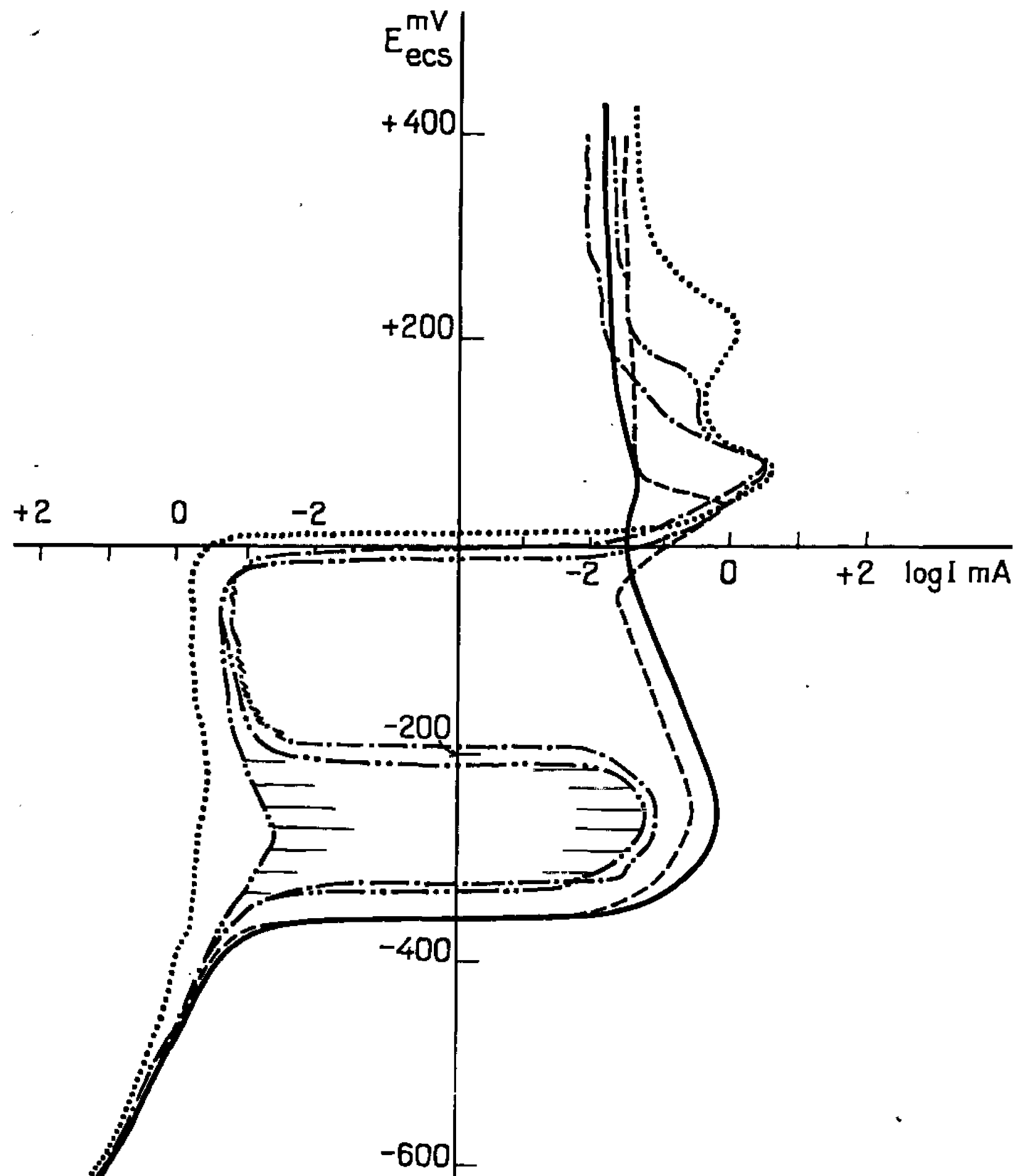


Fig. 2. — Courbe  $E(\log I)$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 %) saturé d' $\text{N}_2$  par barbotage.

- $\text{CuSO}_4 = 0 \text{ g/l}$ ;
- · —  $\text{CuSO}_4 = 0,5 \text{ g/l}$ ;
- × —  $\text{CuSO}_4 = 2 \text{ g/l}$ ;
- — —  $\text{CuSO}_4 = 0,1 \text{ g/l}$ ;
- · · —  $\text{CuSO}_4 = 1 \text{ g/l}$ .

de cuivre sur l'acier 18-8 est faible et que tous les ions parvenant sur l'électrode sont déchargés instantanément. Pour des potentiels voisins de  $-100 \text{ mV/calomel}$ , le courant de dissolution de l'acier est très faible par rapport au courant de diffusion et, par conséquent, le courant mesuré est sensiblement égal au courant de diffusion de  $\text{Cu}^{++}$ . Ce courant varie linéairement avec la concentration en  $\text{Cu}^{++}$  (fig. 3). Lorsque la solution



est saturée en  $O_2$ , le courant de diffusion est augmenté d'environ  $200 \mu A/cm^2$  et ceci quelle que soit la concentration en  $Cu^{++}$ . L'augmentation de ce courant correspond au courant de réduction de  $O_2$ . Par conséquent, l'oxygène joue un rôle protecteur identique à  $Cu^{++}$  et son courant de réduction s'ajoute à celui de  $Cu^{++}$ .

D'une façon générale, le courant mesuré est la somme algébrique des courants correspondant aux diverses réactions se déroulant sur l'électrode. Un courant positif correspond à une oxydation et un courant négatif à une réduction. Nous aurons donc :

$$(a) \quad I_{(mesuré)} = I_{(acier)} + I_{O_2/OH^-} + I_{Cu^{++}/Cu} + I_{H^+/H_2},$$

$I_{(acier)}$  est le courant correspondant à la réaction dans laquelle l'alliage entre en jeu.

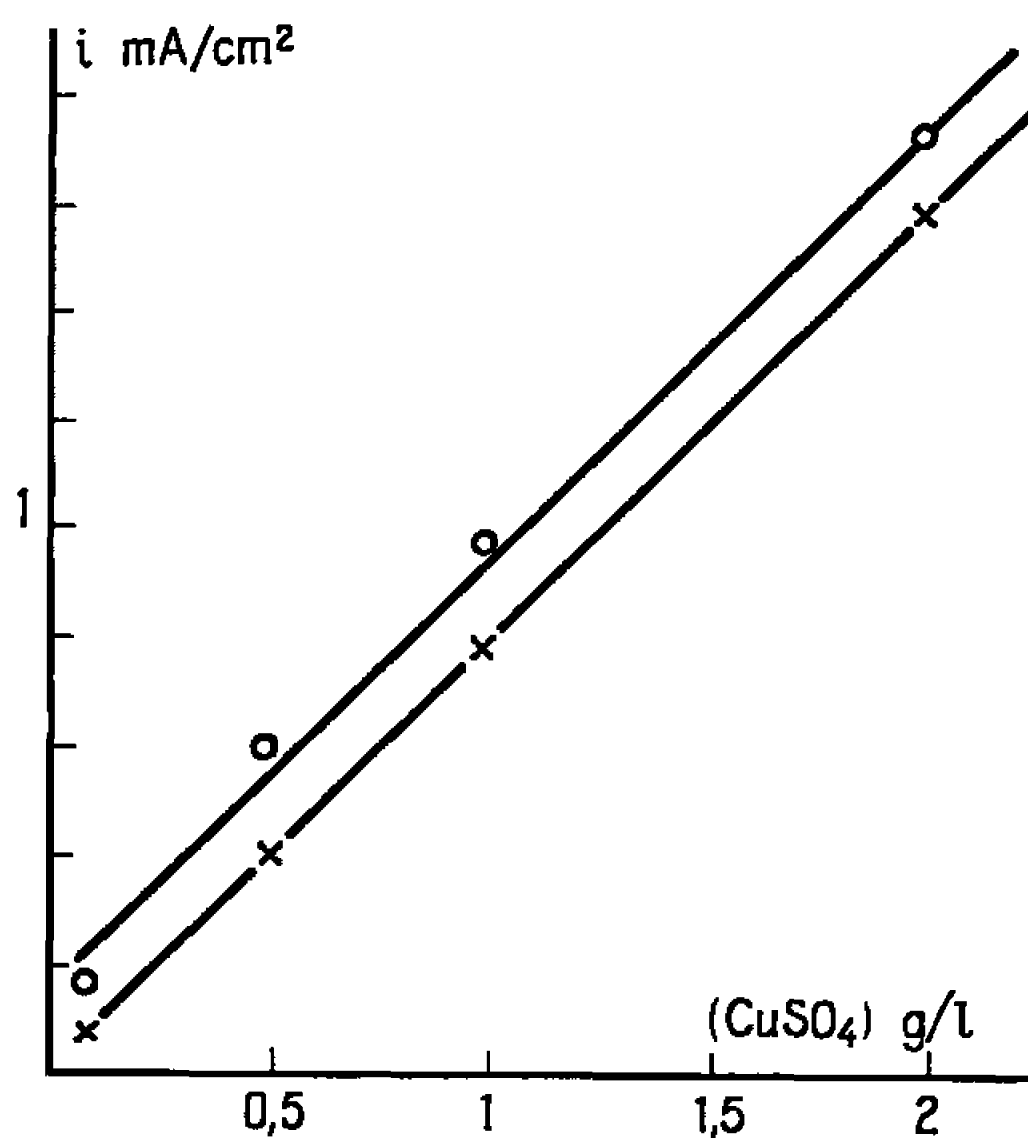


Fig. 3. — Densité de courant de diffusion de  $Cu^{++}$  : x.  
Densité de courant de diffusion de  $Cu^{++}$  et de  $O_2$  : O.

Pour un potentiel supérieur à environ  $-250$  mV/calomel, le courant de réduction de  $H^+$  est nul. En l'absence de  $O_2$ , la relation (a) se réduit à

$$I_{(mesuré)} = I_{(acier)} + I_{Cu^{++}/Cu}.$$

Lorsque  $I_{(acier)} > I_{Cu^{++}/Cu}$ ,  $I_{(mesuré)}$  est positif. Lorsque  $I_{(acier)} < I_{Cu^{++}/Cu}$ ,  $I_{(mesuré)}$  est négatif. En présence de  $O_2$ , le passage de  $I_{(mesuré)}$  positif à  $I_{(mesuré)}$  négatif a lieu pour un potentiel d'électrode moins élevé.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(1) MILTON STERN, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 638.

(2) N. D. GREENE, *J. Electrochem. Soc.*, 107, n° 5, 1960, p. 457.

(3) A. C. MAKRIDES, *J. Electrochem. Soc.*, 108, n° 5, 1961, p. 412.

(4) M. VOINOV et R. J. A. POTVIN (en cours de publication).

(5) N. TOMASHOV, *Corrosion*, 14, 1958, p. 299 t.

(Département de Métallurgie, Université Laval, Québec 10, Canada.)



MÉTALLURGIE. — *Ségrégation du cuivre et de l'or au cours de la zone fondue du nickel en nacelle de cuivre refroidie*. Note (\*) de MM. LUMÍR KUČHAŘ et OMOURTAGE DIMITROV, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié la répartition du cuivre et de l'or radioactifs dans le nickel traité par zone fondue en nacelle de cuivre refroidie. Les coefficients de partage effectifs, déterminés pour les vitesses de 11, 3 et 0,9 cm/h, sont d'autant plus favorables que la vitesse de passage est plus faible.

Lors de la purification des métaux par la méthode de la zone fondue, on peut éviter l'emploi de réfractaires, et les risques de pollution qui en découlent, soit en utilisant la méthode de la zone fondue flottante [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], soit par l'emploi de nacelles métalliques refroidies [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)]. Dans ce dernier cas, le refroidissement énergique conduit à une solidification

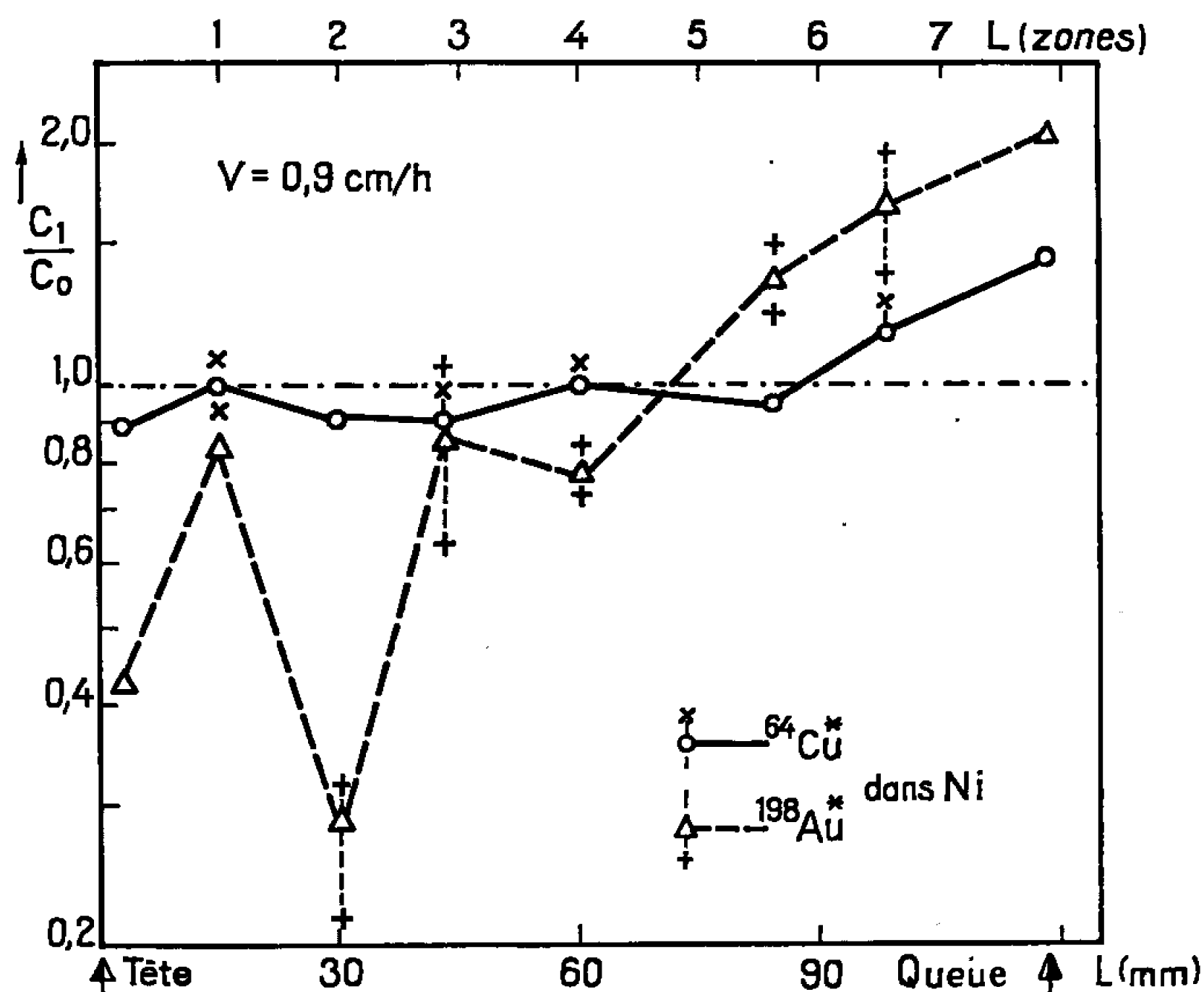


Fig. 1.

moins régulière, qui peut avoir une influence néfaste sur l'efficacité de la purification. Nous avons voulu vérifier, dans le cas du nickel, les possibilités d'emploi de cette technique pour la préparation de métaux très purs, en choisissant des impuretés dont les coefficients de partage théoriques ne sont pas très favorables.

Les essais ont été réalisés sur un nickel d'origine carbonyle, de pureté globale voisine de 99,98 %, contenant environ  $40 \cdot 10^{-6}$  de cuivre et  $0,02 \cdot 10^{-6}$  d'or et précédemment utilisé comme métal de base pour la purification par zone fondue (<sup>6</sup>).



Un fil de ce métal, irradié à la pile atomique de façon à créer les isotopes  $^{64}\text{Cu}$  (période 12,8 h) et  $^{198}\text{Au}$  (période 64,8 h) a été introduit dans une rainure ménagée dans un barreau du même nickel. On a ensuite effectué sur ce barreau, d'une section de  $0,5\text{ cm}^2$  et d'une longueur utile de 12 à 15 cm, un passage de zone fondue sur une nacelle de section elliptique formée à partir d'un tube de cuivre et refroidie par circulation d'eau. La fusion était réalisée par induction de courants de haute fréquence (450 kHz), sous une atmosphère d'hydrogène. On a utilisé des vitesses de passage de 0,9, 3 et 11 cm/h, avec une longueur de zone de 15 mm.

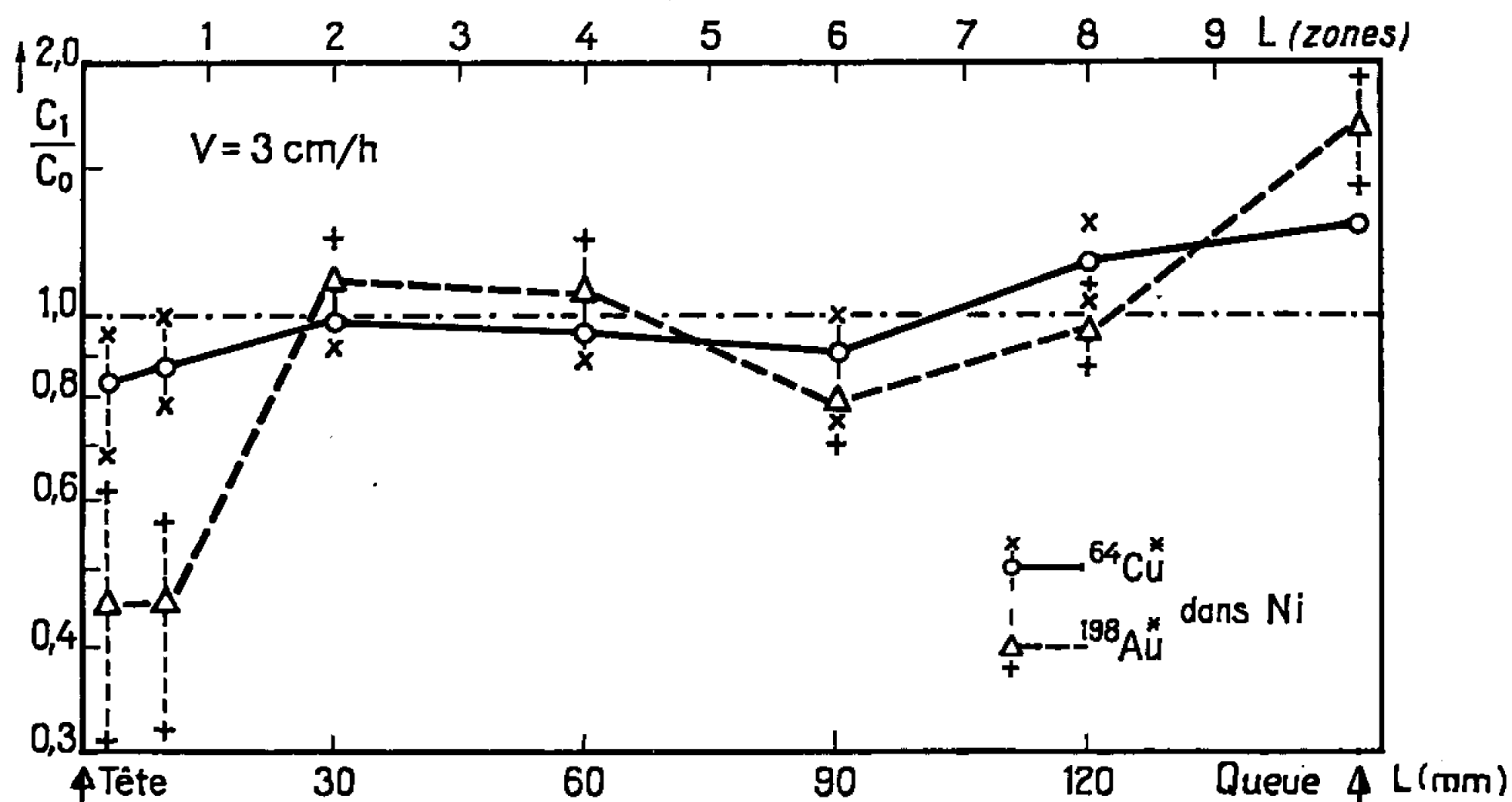


Fig. 2.

Après traitement, le barreau est sectionné et l'on effectue le comptage de l'activité de chacun des isotopes au moyen d'un spectromètre du rayonnement  $\gamma$ .

Les figures 1, 2 et 3 donnent les résultats obtenus pour les trois vitesses utilisées. On a porté, en fonction de la position le long du barreau, la concentration de l'or et du cuivre après un passage de zone,  $C_1$ , rapportée à la concentration moyenne dans le barreau  $C_0$ . On peut remarquer que les points expérimentaux sont assez dispersés. Ceci est à relier au caractère irrégulier de la solidification sur la nacelle de cuivre refroidie. Dans le cas de l'or, une partie de la dispersion est due aux erreurs statistiques sur les comptages car l'activité de l'isotope  $^{198}\text{Au}$  était faible. Nous avons calculé à partir de ces courbes les valeurs correspondantes du coefficient de partage effectif, qui sont données dans le tableau I. Deux méthodes de détermination ont été utilisées : une méthode graphique basée sur la relation donnée par Pfann (7) et un calcul numérique utilisant la formule de Burris, Stockman et Dillon (\*).



TABLEAU I.

Vitesse (cm/h).	$k$ (Cu)		$k$ (Au)	
	graphique.	numérique.	graphique.	numérique.
11.....	1 $\pm 0,1$	$0,98 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,28$	$0,73 \pm 0,15$
3.....	$0,81 \pm 0,11$	$0,79 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,1$	$0,57 \pm 0,1$
0,9.....	$0,77 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,1$

On peut constater sur les figures qu'on obtient, dans tous les cas, une ségrégation des deux impuretés étudiées. La comparaison des résultats obtenus pour le cuivre et pour l'or montre que la migration de ce dernier élément est la plus importante; ceci est en accord avec les valeurs des coefficients de partage estimées à partir des diagrammes binaires (<sup>10</sup>),  $k_0 \simeq 0,6$  pour le cuivre et  $k_0 \simeq 0,2$  pour l'or.

En ce qui concerne l'influence de la vitesse, on trouve que la ségrégation est d'autant plus importante et les coefficients de partage d'autant plus faibles, que la zone se déplace plus lentement. L'effet observé est donc

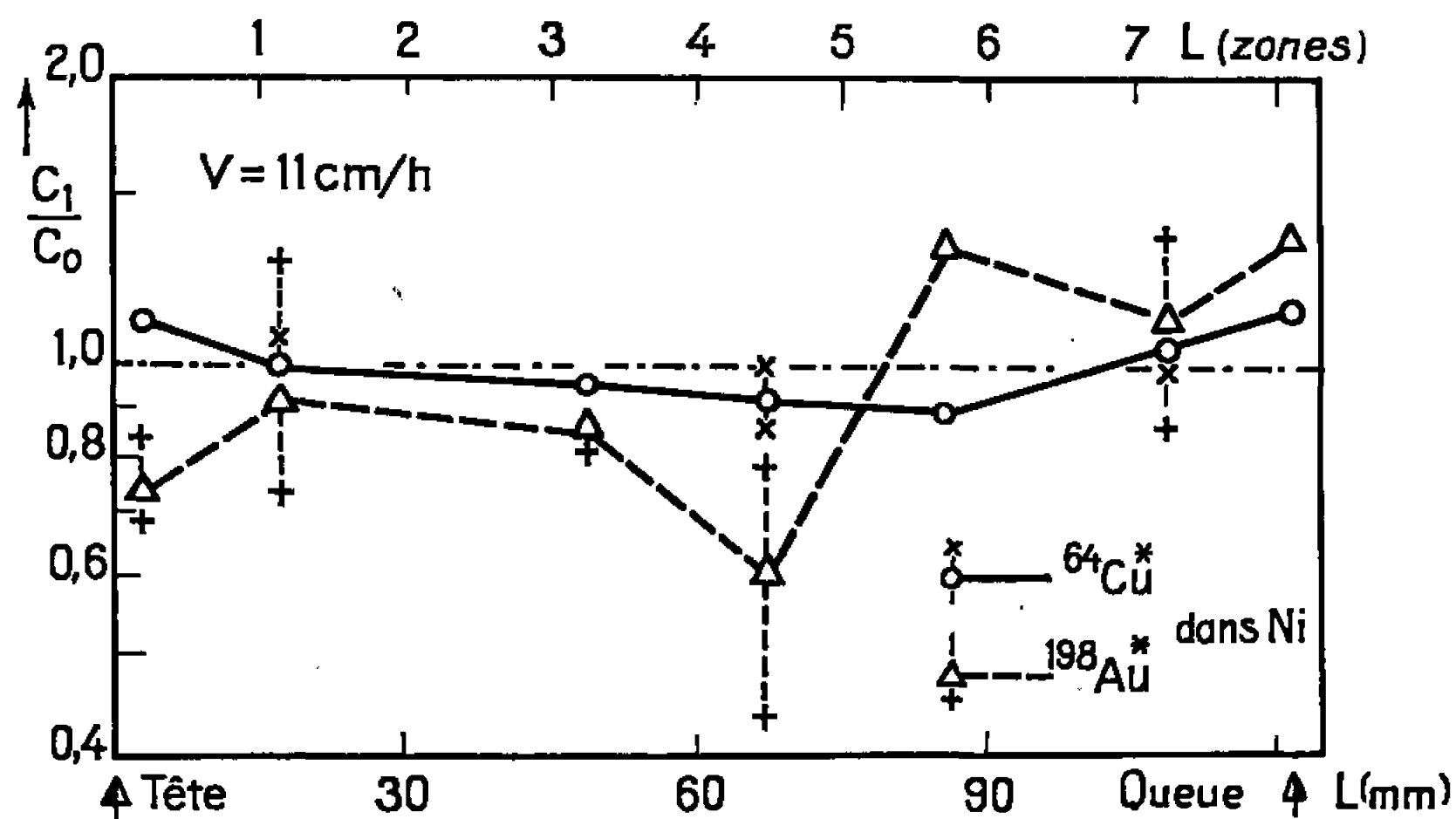


Fig. 3.

analogue à celui qu'on peut prévoir dans le cas d'une solidification parfaitement régulière (<sup>10</sup>). Par contre, une comparaison quantitative avec la théorie n'est pas actuellement possible car les valeurs des coefficients de partage tirés des diagrammes d'équilibre ne sont pas suffisamment bien connues dans le domaine des faibles concentrations.

Dans le calcul des coefficients de partage effectifs, on a adopté pour  $C_0$  la valeur moyenne de l'activité dans le barreau, de façon à ne tenir compte que de l'effet de zone proprement dit. Il peut s'y ajouter une purification supplémentaire due à l'évaporation des impuretés. Cette élimination, qui est négligeable à la vitesse de 11 cm/h. atteint 18 % pour le cuivre et 10 % pour l'or à la vitesse de 0,9 cm/h.

*En conclusion*, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir un déplacement appréciable des impuretés dans le nickel, par zone fondue sur nacelles de cuivre refroidies, même dans le cas où le coefficient de partage



n'est pas favorable. Bien que la solidification soit peu régulière, le meilleur résultat est obtenu avec de faibles vitesses de passage de la zone.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) P. H. KECK et M. S. E. GOLAY, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1297.

(<sup>2</sup>) J. P. LANGERON, P. LEHR, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 35.

(<sup>3</sup>) A. BERGHEZAN et E. BULL SIMONSEN, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 1029.

(<sup>4</sup>) H. F. STERLING et R. W. WARREN, *Metallurgia*, juin 1963, p. 301.

(<sup>5</sup>) L. KUČAŘ et M. BALUŠEK, *Sbornik věd. prací V. S. B. Ostrava*, 9, n° 5, 1964.

(<sup>6</sup>) B. DUBOIS et O. DIMITROV, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 61, 1964, p. 605.

(<sup>7</sup>) W. G. PFANN, *Trans. Amer. Inst. Mining Metallurg. Engr.*, 194, 1952, p. 747.

(<sup>8</sup>) L. BURRIS, C. M. STOCKMAN et J. G. DILLON, *J. Metals*, 7, 1955, p. 1917.

(<sup>9</sup>) M. HANSEN, *Constitution of Binary alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 1958.

(<sup>10</sup>) J. A. BURTON, R. C. PRIM et W. P. SLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 21, n° 11, 1953, p. 1987.

(École Supérieure des Mines et Métallurgie, Ostrava, Tchécoslovaquie  
et Centre d'Études de Chimie métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Quelques résultats préliminaires sur le recuit d'un polyoxyéthylène cristallisé en masse.* Note (\*) de MM. **PIERRE SPEGT** et **ANTOINE SKOULIOS**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est bien établi que le traitement thermique, auquel ils ont été soumis, détermine l'état de cristallisation des polymères cristallisables. C'est ainsi, par exemple, que la température à laquelle a été cristallisé un polymère préalablement fondu, ou à laquelle il a été recuit, après cristallisation à une température plus basse, détermine à la fois l'épaisseur des lamelles dans

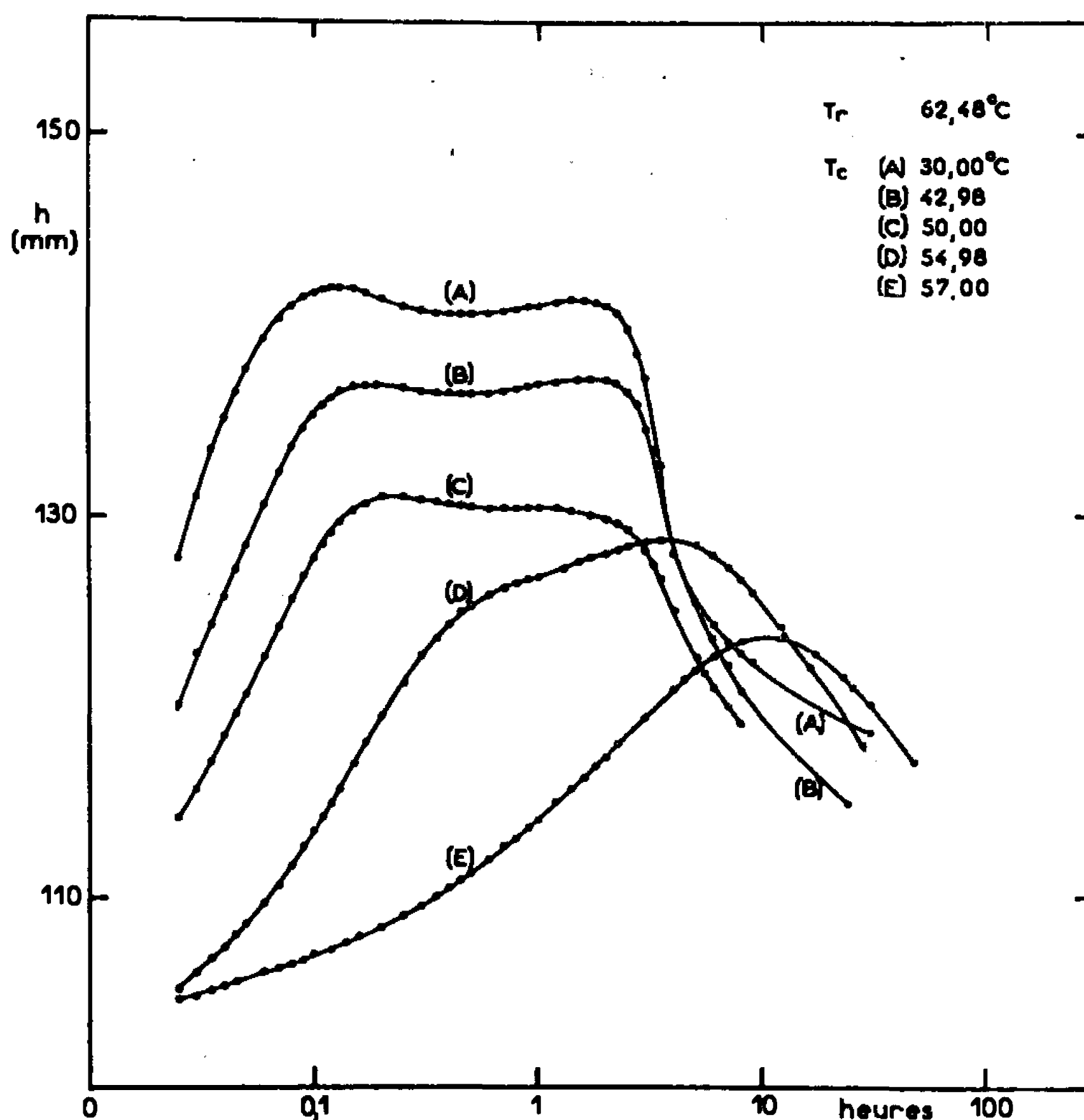


Fig. 1. — Isothermes de recuit à 62,48°C pour des échantillons cristallisés à différentes températures.

lesquelles sont engagées les chaînes macromoléculaires et la quantité de polymère amorphe qui subsiste entre les lamelles cristallines.

Nous avons montré dans une étude récente <sup>(1)</sup>, effectuée sur des polyoxyéthylènes de masse moléculaire voisine de 10 000, cristallisés à partir de l'état fondu, que le nombre de repliements des chaînes au sein des couches cristallines varie de façon discontinue avec la température de cristallisation, en adoptant des valeurs entières.



Dans la présente Note, nous décrivons de façon très sommaire, quelques résultats préliminaires, obtenus dans une étude de l'influence du recuit sur l'état de cristallisation d'un de ces polyoxyéthylènes, H 10 000, de masse moléculaire  $M_n = 12\,650$ . Nous avons utilisé les mêmes techniques expérimentales que précédemment : dilatométrie et diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

Dans la partie dilatométrique de ce travail, nous avons suivi le mode opératoire suivant : fusion du polymère à  $80^\circ\text{C}$  pendant 15 mn, cristalli-

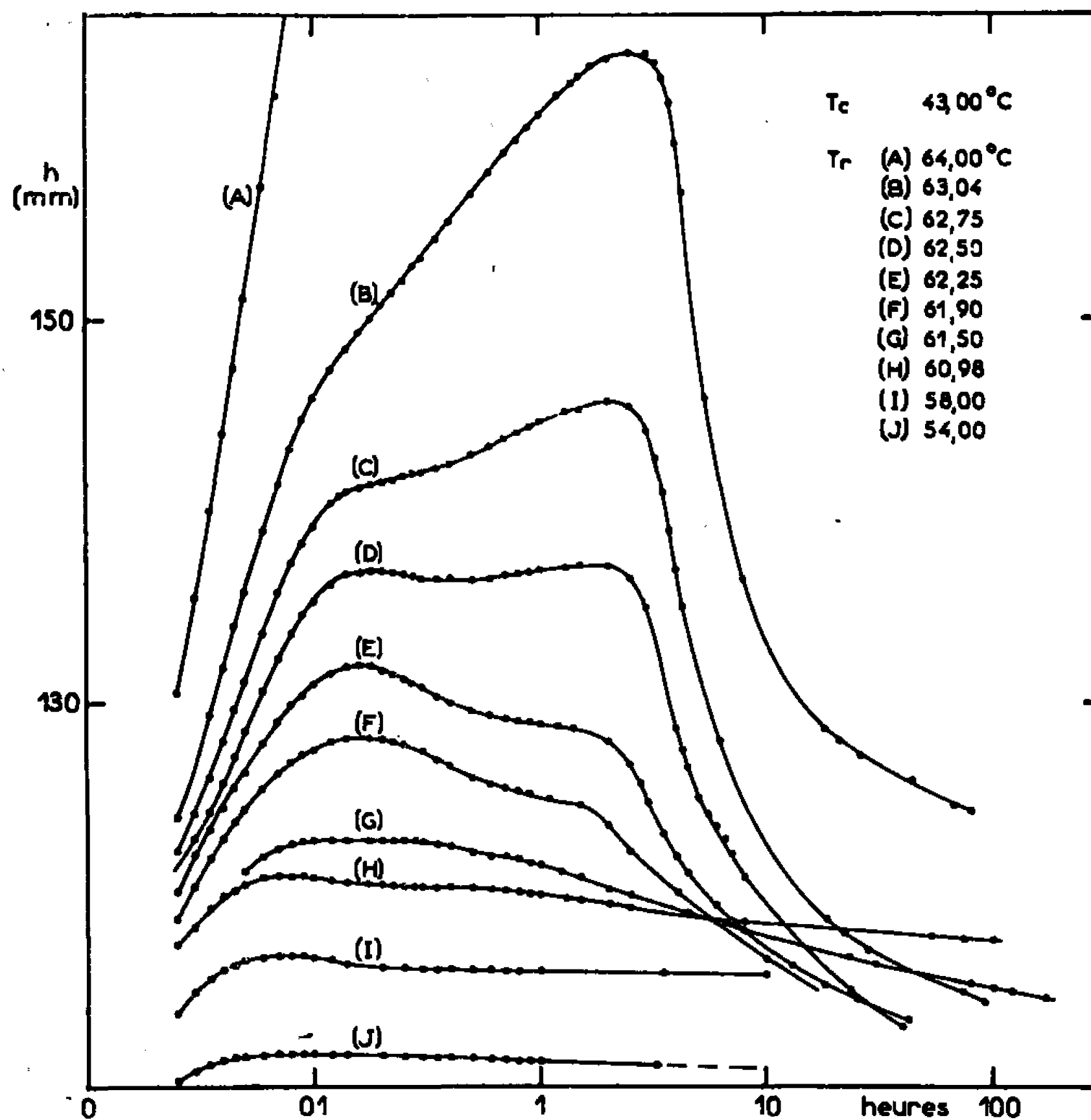


Fig. 2. — Isothermes de recuit à différentes températures pour des échantillons cristallisés à  $43,00^\circ\text{C}$ .

sation à la température  $T_c$ , puis, la cristallisation terminée, recuit à la température  $T_r$ , supérieure à  $T_c$ . Durant cette dernière étape, nous suivions l'évolution du volume de l'échantillon en repérant la variation du niveau de mercure dans le capillaire du dilatomètre. Les résultats que nous avons obtenus sont portés dans les figures 1 et 2.

D'ordinaire <sup>(2)</sup>, le volume de l'échantillon augmente dans la phase initiale du recuit, passe par une valeur maximale et décroît ensuite pour tendre asymptotiquement vers une valeur d'équilibre; on attribue cette évolution à la fusion partielle et progressive de l'échantillon, accompagnée d'une recristallisation rapide. Dans le cas du polyoxyéthylène H 10 000



que nous avons considéré, les isothermes de recuit, outre un maximum principal, comportent un épaulement, voire un maximum secondaire; elles reflètent par conséquent un équilibre dynamique plus complexe entre la fusion et la recristallisation. L'analyse de ces données est actuellement en cours.

Pour rechercher des renseignements complémentaires, nous avons entrepris une étude de la structure du polymère recuit. L'échantillon, après recuit à  $T_r$ , était trempé à 25°C et examiné à température ordinaire par diffraction des rayons X aux petits angles. Quelques résultats de cette étude figurent dans le tableau ci-dessous; dans ce tableau,  $t$  désigne la durée du recuit,  $d$  l'épaisseur des lamelles telle qu'elle a été déterminée par diffraction des rayons X,  $n_c$  et  $n_r$  le nombre de repliement des chaînes macromoléculaires <sup>(1)</sup> avant et après recuit respectivement.

$$T_c = 43,00^\circ\text{C}; \quad n_c = 4.$$

$T_r$ (°C).	$t$ (h).	$d$ (Å) $\pm 20$ .	$n_r$ .
55,00 .....	120	280	3
60,98 .....	170	407	2
62,48 .....	0,2	415	2
62,48 .....	2	415	2
62,48 .....	500	420	2
63,04 .....	4	405	2

$$T_r = 62,48^\circ\text{C}; \quad t = 500 \text{ h.}$$

$T_c$ (°C).	$n_c$ .	$d$ (Å) $\pm 20$ .	$n_r$ .
30,00 .....	4	416	2
42,98 .....	4	415	2
53,01 .....	3	405	2
55,00 .....	3	420	2
56,00 .....	3	416	2
57,00 .....	2	420	2

Sans préjuger des résultats complets d'une étude systématique des phénomènes, nous pouvons déjà dégager de ces expériences quelques conclusions. On constate, en premier lieu, que le nombre de repliements varie à la suite du recuit, mais reste entier; l'épaisseur des lamelles augmente de façon discontinue. Le nombre de repliements après recuit dépend essentiellement de la température à laquelle on effectue ce dernier et non de la température à laquelle le polymère avait été cristallisé au préalable.

L'apparition de la nouvelle structure semble, en outre, être rapide; en effet, nous l'avons mise en évidence pour une durée de recuit de l'ordre de 15 mn, alors que l'évolution du volume de l'échantillon est loin d'être terminée. Rappelons, à titre de comparaison, qu'une cristallisation directe du polymère à partir de l'état fondu exigerait, à la même température, une durée plus longue (plusieurs mois pour  $T_r = 62,5^\circ\text{C}$ ).



La nouvelle structure une fois formée, l'épaisseur des lamelles qui la caractérisent n'évolue pas avec le temps (tableau). Nous ne retrouvons pas dans ce cas la variation logarithmique de l'épaisseur en fonction du temps, telle qu'elle a été mise en évidence par certains auteurs pour d'autres polymères <sup>(3)</sup>. Il est vraisemblable que cette différence tient à la masse moléculaire peu élevée du polymère que nous avons considéré et à sa faible polydispersité, caractéristiques qui sont responsables <sup>(1)</sup> de la valeur entière du nombre de repliement des chaînes lors de la cristallisation.

Pour mettre l'accent sur l'indépendance relative des phénomènes tels qu'on les observe au moyen de la dilatométrie et par diffraction des rayons X, notons que, dans le cas du recuit à 60,98°C d'un échantillon cristallisé à 43°C, le changement de structure n'a qu'une faible influence sur le volume de l'échantillon (*fig. 2*). Notons en revanche que le recuit à 62,48°C d'un échantillon cristallisé à 57°C se manifeste par une variation sensible du volume, sans toutefois amener un changement du nombre de repliement (*fig. 1*); dans ce dernier cas, il se produit une simple amélioration de la structure existante, se traduisant par une augmentation du taux de cristallinité. Il est donc nécessaire, pour élucider le phénomène de recuit, de conjuguer plusieurs techniques expérimentales.

(\*) Séance du 21 février 1966.

<sup>(1)</sup> J.-P. ARLIE, P. SPEGT et A. SKOULIOS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5774; J.-P. ARLIE, *Thèse*, Strasbourg, 1965.

<sup>(2)</sup> P. H. GEIL, *Polymer Single Crystals*, Interscience Publishers, New-York, 1963.

<sup>(3)</sup> E. W. FISCHER et G. SCHMIDT, *Ang. Chem.*, 74, 1962, p. 551; A. PETERLIN, *Polymer Letters*, 1, 1963, p. 279; T. KAWAI, *Koll. Z.*, 201, 1965, p. 104.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,  
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polydispersité de polymères en étoile préparés par voie anionique en phase homogène.* Note (\*) de M. JEAN-GEORGES ZILLIOX, Mme DANIELLE DECKER et M. PAUL REMPP, présentée par M. Georges Champetier.

La distribution des masses moléculaires au sein de polymères « en étoile » préparés par voie anionique est relativement large, ainsi que pouvait le faire supposer le processus de « couplage multiple » qui préside à la formation de ces produits.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons présenté une méthode originale pour la préparation de composés macromoléculaires à structure en étoile. Des chaînes de polystyrène sont préparées par voie anionique en phase homogène, et leurs extrémités organométalliques sont utilisées comme promoteurs pour la polymérisation d'une petite quantité de divinylbenzène. Les molécules obtenues sont ainsi constituées d'un « noyau » de polydivinylbenzène réticulé, relié à plusieurs chaînes de polystyrène qui en assurent la solubilité. L'efficacité de cette méthode de préparation est démontrée par des mesures comparatives de masse moléculaire, sur du polystyrène prélevé avant l'addition de divinylbenzène d'une part, et sur le produit final d'autre part.

Dans la présente Note nous allons relater les travaux qui nous ont permis de caractériser l'hétérogénéité moléculaire de ces produits. On sait que la polydispersité d'échantillons de polystyrène préparés par voie anionique en phase homogène, sous l'action d'un promoteur efficace, est faible <sup>(2)</sup>. On peut donc considérer en première approximation que les « branches » de nos molécules en étoile sont identiques entre elles. Mais la formation du noyau réticulé de polydivinylbenzène qui associe plusieurs chaînes de polystyrène en une molécule en étoile, est susceptible d'entraîner une polydispersité importante des échantillons. Le nombre de chaînes associées varie donc d'une molécule à une autre, et la polydispersité en masse est liée directement à la polydispersité « de structure ».

Nous avons cherché à fractionner nos échantillons. Cependant, ce sont à la fois la masse moléculaire et la structure moléculaire qui déterminent en général le processus de précipitation fractionnée d'un polymère et il n'était pas assuré que cette méthode classique soit applicable à notre problème particulier. Pourtant les résultats que nous avons obtenus (solvant : benzène, précipitant : méthanol) et qui sont réunis au tableau I indiquent que l'effet de la masse moléculaire l'emporte sur l'effet des ramifications. On peut constater que pour chacun des fractionnements effectués, les masses moléculaires des fractions successives, déterminées par diffusion de la lumière, décroissent de façon monotone. Dans plusieurs



TABLEAU I.

*Fractionnement de quelques polystyrènes « en étoile ».*

N°	Caractérisation de l'échantillon.	N° fraction.	Poids (g).	Masse moléculaire (*).	Nombre de branches.	Valeurs calculées.
1461	PS prélevé (*) : $M_{PS} = 55\ 000$ Produit brut (*) : $M_w = 250\ 000$	1.....	7,10	350 000	7	Rdt en PS en étoile : 88 % $M_{w\text{calc}} = 249\ 000$ $M_{n\text{calc}} = 165\ 000$ $\frac{M_w}{M_n} = 1,50$
		2.....	6,12	308 000	6	
		3.....	4,22	293 000	6	
		4.....	3,90	209 000	4	
		5.....	3,26	98 000	2	
		6.....	3,45	54 000	—	
1489	PS prélevé (*) : $M_{PS} = 63\ 000$ Produit brut (*) : $M_w = 168\ 000$	1.....	2,00	326 000	5	Rdt en PS en étoile : 74 % $M_{w\text{calc}} = 175\ 000$ $M_{n\text{calc}} = 126\ 000$ homo PS non « couple » $M_{w\text{calc}} = 66\ 000$
		2.....	5,12	255 000	4	
		3.....	3,51	172 000	3	
		4.....	2,82	113 000	2	
		5.....	3,90	70 000		
		6.....	0,90	51 000		
1493	PS prélevé (*) : $M_{PS} = 13\ 000$ Produit brut (*) : $M_w = 117\ 000$	1.....	3,44	177 000	13,5	Rdt en PS en étoile : 100 % $M_{w\text{calc}} = 132\ 000$ $M_{n\text{calc}} = 102\ 000$
		2.....	7,40	146 000	11,2	
		3.....	3,07	151 000	11,6	
		4.....	3,27	98 000	7,5	
		5.....	2,05	32 000	2,5	
1494	PS prélevé (*) : $M_{PS} = 69\ 000$ Produit brut (*) : $M_w = 317\ 000$	1.....	4,80	497 000	7	Rdt en PS en étoile : 82 % $M_{w\text{calc}} = 286\ 000$ $M_{n\text{calc}} = 164\ 000$ PS non « couplé »
		2.....	4,31	399 000	6	
		3.....	2,95	235 000	3,5	
		4.....	3,62	118 000	1,7	
		5.....	2,60	70 000		
		6.....	0,80	51 000		

(\*) Valeurs déterminées par diffusion de la lumière (solvant : benzène).

cas, il se trouve même que les masses moléculaires des fractions sont pratiquement des multiples entiers de la masse de la chaîne « individuelle » de polystyrène, ce qui peut donner à penser que chaque fraction ne serait constituée que d'une seul type d'« étoile ».

Les résultats des fractionnements effectués font apparaître également que la réaction de « couplage multiple » par l'intermédiaire du divinylbenzène n'affecte pas la totalité des chaînes de polystyrène « vivant » initialement présentes. On retrouve en effet, dans la plupart des cas, une ou deux fractions dont la masse moléculaire est voisine de celle du polystyrène initial. Cela nous semble indiquer que la probabilité de non-participation d'une chaîne à un couplage n'est pas nulle comme on aurait pu le supposer.

Les valeurs de  $M_w$  et de  $M_n$  qui figurent au tableau I ont été calculées par intégration graphique, selon la méthode de Mussa<sup>(3)</sup>, en tenant compte de l'ensemble des fractions obtenues pour un échantillon donné. L'accord entre les valeurs de  $M_w$  calculées et les valeurs correspondantes, déterminées par diffusion de la lumière sur le produit brut, est satisfaisant.



La polydispersité de nos échantillons est assez élevée et semble dépendre des conditions expérimentales utilisées. Elle est, par exemple, plus élevée pour le produit 1494 préparé à température ordinaire que pour le polymère 1461 de caractéristiques assez voisines, mais obtenu à  $-70^{\circ}\text{C}$ . Cependant des valeurs de l'indice de polydispersité ( $M_w/M_n$ ) de l'ordre de 1,3 à 1,7 ne doivent pas nous étonner, car elles seraient encore bien plus élevées, atteignant 5 à 7 si le processus d'association d'une chaîne individuelle « vivante » avec une molécule en étoile avait un caractère statistique, c'est-à-dire que la probabilité d'association soit égale quel que soit le nombre de branches déjà portées par la molécule en étoile.

De cette étude du fractionnement des polymères en étoile nous pouvons donc tirer les conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> La précipitation fractionnée permet une séparation satisfaisante des espèces moléculaires présentes au sein d'un échantillon;

2<sup>o</sup> La distribution des masses moléculaires — ou, ce qui revient au même, la distribution du nombre de chaînes associées dans une molécule en étoile — au sein de nos échantillons est relativement large, ainsi que la nature du processus de formation de ces polymères pouvait le faire supposer.

Si chacune des fractions est constituée de molécules en étoile de structure très voisine, une étude morphologique des polymères en étoile peut donc être entreprise sur ces fractions sans que les résultats en soient faussés par une importante polydispersité en structure. Cette étude est en cours.

Les fractionnements ont été effectués par M. Guéguen.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) D. DECKER et P. REMPP, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1977.

(<sup>2</sup>) P. REMPP, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2434.

(<sup>3</sup>) C. MUSSA, *J. Polym. Sc.*, 26, 1957, p. 67; 28, 1958, p. 587.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,  
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude en phases solide-gaz de la déshydratation de  $\text{MgCrO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Note (\*) de M. MICHEL LALLEMANT et M<sup>me</sup> GINETTE WATELLE-MARION, présentée par M. Georges Champetier.*

L'étude de la déshydratation du chromate de magnésium pentahydraté, par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et diffractométrie X permet de mettre en évidence, dans le domaine des moyennes et basses pressions (0 à 66 mm) de mercure), trois mécanismes réactionnels différents.

Une solution de chromate de magnésium laisse déposer à la température ambiante, des cristaux tricliniques de  $\text{MgCrO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . La thermolyse de ce sel s'avérant complexe et difficilement reproductible à l'atmosphère ambiante, nous avons opéré sous vide et sous pression de vapeur d'eau contrôlée.

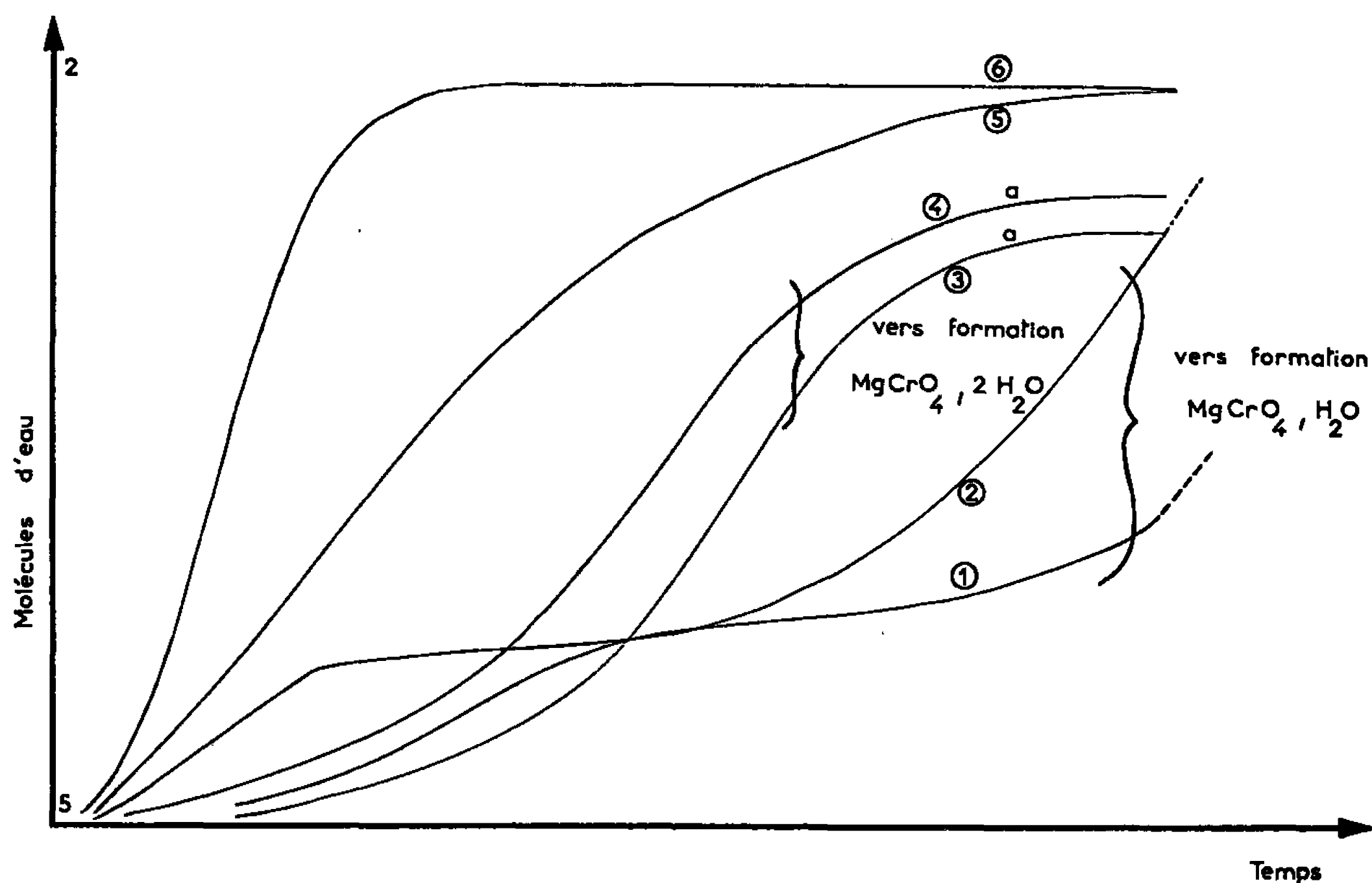


Fig. 1. — Début des isobares obtenues sous différentes pressions de vapeur d'eau exprimées en mm de mercure.

(1) 4; (2) 2; (3) 7; (4) 9; (5) 16; (6) 33.

La perte de masse, exprimée en moles de  $\text{H}_2\text{O}$  est relative pour chaque courbe à une mole de  $\text{MgCrO}_4$ .

L'étude est faite par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie dans les conditions habituelles (1). Les phases sont identifiées par diffractométrie X à l'aide du rayonnement  $\text{K}_\alpha$  du cuivre.

Dans le domaine de pressions exploré, il fut observé trois mécanismes différents de déshydratation suivant la pression de vapeur d'eau établie au-dessus du sel.



*Pressions inférieures à 4 mm de mercure.* — Lorsqu'on opère, soit sous vide, soit sous des pressions inférieures à 4 mm de mercure, les isobares obtenues ont l'allure sigmoïde des courbes 1 et 2 de la figure 1, le pseudo-palier correspondant à un hydrate de formule non encore précisée mais voisine de  $\text{MgCrO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ . La perte d'eau s'accélère ensuite pour aboutir à la formation du monohydrate. Ces résultats sont confirmés par l'obtention de deux pics ATD successifs correspondant à ces deux déshydratations. De plus, l'étude radiocristallographique montre un premier changement de phase au niveau du pseudo-palier. Cette phase, que nous appellerons A,

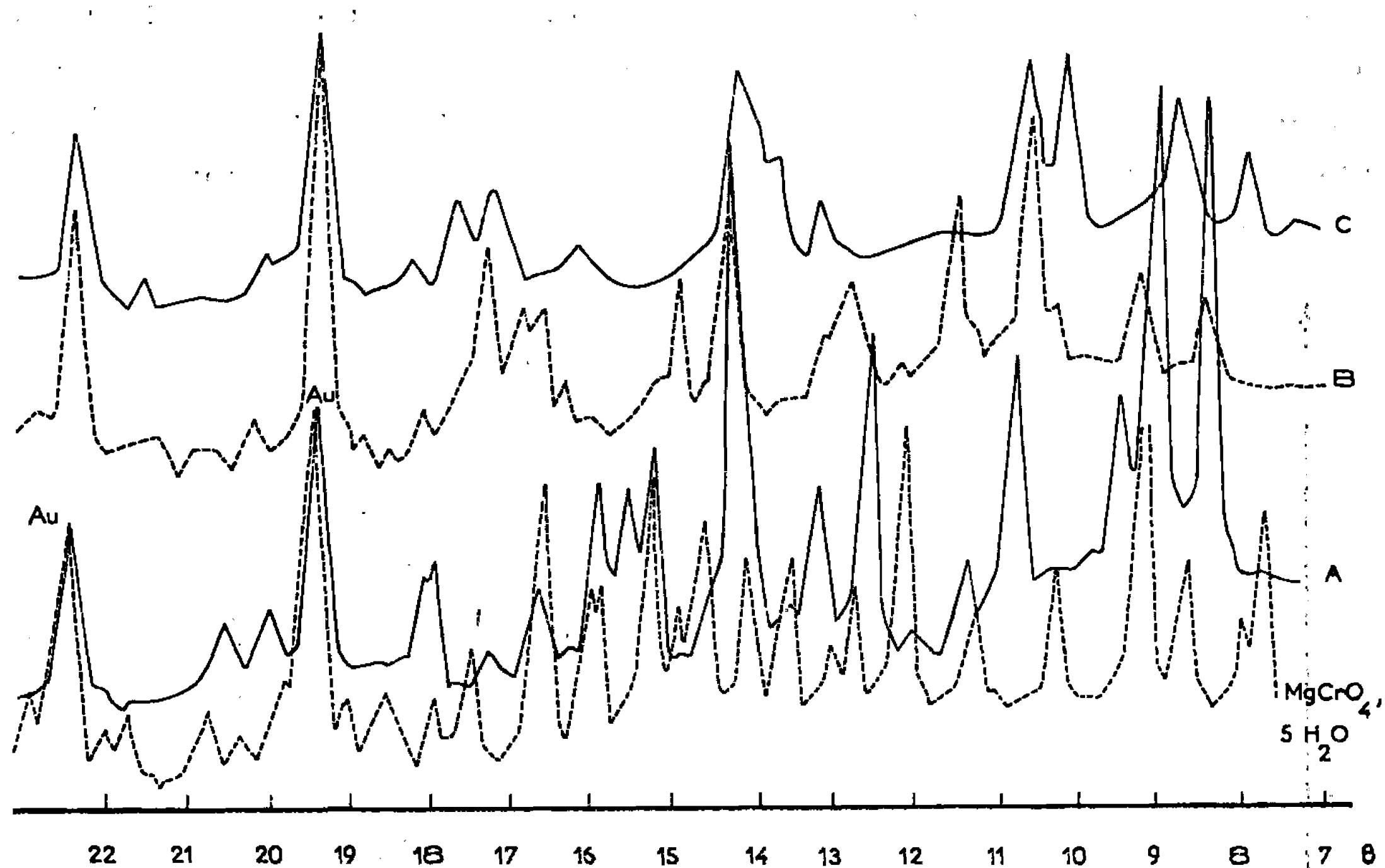


Fig. 2. — Diffractogrammes des différentes phases observées.

de formule probable  $\text{MgCrO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ , est caractérisée par le diffractogramme A de la figure 2; les valeurs des espacements sont consignées dans le tableau I.

La poursuite de la déshydratation conduit à une phase amorphe répondant à la formule  $\text{MgCrO}_4, \text{H}_2\text{O}$ .

*Pressions supérieures à 10 mm de mercure.* — La déshydratation des cristaux de  $\text{MgCrO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  s'effectue par perte de 3 molécules d'eau suivant l'équilibre



Un seul pic ATD accompagne ce phénomène. La réhydratation s'effectue très lentement même sous la pression de 66 mm de mercure, deux des isobares enregistrées sont figurées par les courbes 5 et 6 de la figure 1.



Les températures de début de déshydratation, pour les diverses expériences réalisées sont les suivantes :

Pression (mm de mercure).....	15	21	27	28	33	44	66
Température (°C).....	62	64,8	67,5	68	69,5	72	75,5

et répondent à l'équation

$$\log p_{\text{mm Hg}} = - \frac{10400}{T} + 31,78.$$

L'analyse aux rayons X de prélèvements effectués sur le palier de ces courbes fournit le diffractogramme B de la figure 2 caractéristique de la phase  $\text{MgCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les espacements réticulaires trouvés sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

*Espacements, en angströms, relatifs aux différentes phases observées.*

Les appellations des phases sont celles indiquées sur la figure 2.

Phase A.		Phase B.		Phase C.		$\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .	
$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .
5,47	91	5,32	33	5,73	42	5,93	54
5,04	100	4,84	33	5,14	71	5,73	25
4,79	31	4,35	25	4,39	100	5,25	33
4,19	43	4,23	100	4,22	94	4,97	100
3,97	22	3,89	66	3,414	36	4,41	33
3,595	48	3,48	43	3,271	63	4,04	21
3,437	23	3,124	83	3,175	96	3,74	75
3,330	11	3,001	50	2,791	25	3,550	31
3,224	42	2,752	17	2,633	53	3,469	20
3,184	85	2,704	45	2,560	51	3,378	33
2,986	31	2,673	45	2,476	21	3,215	33
2,925	23	2,597	66			3,112	55
2,857	31	2,492	21			3,097	33
2,722	11	2,396	5			3,033	26
2,519	19	2,239	4			2,976	65
2,231	13					2,858	42
						2,829	40
						2,748	66
						2,603	28
						2,504	15
						2,459	16
						2,424	15

*Pressions allant de 4 à 10 mm de mercure.* --- La déshydratation du chromate pentahydraté en dihydrate s'effectue comme précédemment en une seule étape; toutefois, l'acheminement vers la phase  $\text{MgCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  trouvée précédemment est très lent. Cette faible vitesse d'évolution a permis l'analyse aux rayons X d'un échantillon en cours de déshydratation. Le diffractogramme du chromate prélevé aux points *a* des courbes 3 et 4 de la figure 1 ne traduit pas l'existence simultanée des deux



phases  $\text{CrO}_4\text{Mg}$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CrO}_4\text{Mg}$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  comme on peut s'y attendre mais présente une phase nouvelle caractérisée par l'enregistrement C de la figure 2 et les distances interréticulaires groupées dans le tableau I.

Des recherches ultérieure en cellule chauffante <sup>(2)</sup> diront si cette phase correspond à un hydrate nouveau ou, ce qui semble actuellement plus plausible, à une seconde variété cristallographique du dihydrate.

(\*) Séance du 14 février 1966.

<sup>(1)</sup> N. GÉRARD et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2363.

<sup>(2)</sup> N. GÉRARD et G. WATELLE-MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, novembre 1963, p. 2631.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S.,  
Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Diagramme pression-température de  $H_2C_2O_4, 2H_2O$  et des deux variétés polymorphiques de  $H_2C_2O_4$ . Note (\*) de M. NORBERT GÉRARD, Mmes ALINE THURIER-SOREL et GINETTE WATELLE-MARION, présentée par M. Georges Champetier.*

La pyrolyse de l'acide oxalique dihydraté conduit successivement, en montée de température et sous pression de vapeur d'eau constante, aux deux variétés polymorphiques de l'anhydre :  $\alpha$  (orthorhombique) et  $\beta$  (monoclinique). La courbe, d'équation  $\log p_{mmHg} = -2741,9/T + 9,603$ , limite le domaine de stabilité du dihydrate et coupe la courbe représentative de la transformation polymorphique  $H_2C_2O_{4\alpha} \rightarrow H_2C_2O_{4\beta}$  au point  $p = 170$  mm de mercure et  $t = 97 \pm 2^\circ C$ . Le diagramme pression-température obtenu est tout à fait comparable à celui du monohydrate de calcium  $CaC_2O_4, H_2O$  et de ses deux variétés anhydres.

L'acide oxalique dihydraté cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial  $C_{2h}^5$  et les variétés anhydres  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement dans les systèmes orthorhombique ( $V_h^{15}$ ) et monoclinique ( $C_{2h}^5$ ). Les structures de ces trois acides sont connues, mais le phénomène de déshydratation n'a donné lieu qu'à des études partielles d'où se dégagent des conclusions contradictoires : selon Neira et Canut (<sup>1</sup>), la déshydratation de  $H_2C_2O_4, 2H_2O$  conduit à la variété  $\alpha$  de l'anhydre alors que pour Bradley et Cotson (<sup>2</sup>), la thermolyse du dihydrate conduit directement à la variété  $\beta$ . Ces derniers auteurs pensent également que le point de transition ne peut être réalisé en pratique, l'acide se décomposant à une température inférieure à celle de ce point.

I.  $H_2C_2O_4, 2H_2O$ .

$a = 6,12, \quad b = 3,61, \quad c = 12,03;$   
 $Z = 2; \quad \beta = 106^\circ 12' (^3).$

I.	$d$ (obs.).	$d$ (calc.).	$h, k, l.$
60...	5,93	5,88	1 0 0
apv...	5,82	5,78	0 0 2
60...	4,78	4,82	1 0 $\bar{2}$
2...	3,69	3,64	1 0 2
50...	3,45	3,44	0 1 1
100...	3,09	3,08	1 1 $\bar{1}$
20...	2,935	2,935	1 0 $\bar{4}$
20...	2,88	2,89	0 0 $\bar{4}$
2...	2,63	2,63	0 1 3
5...	2,60	2,59	1 1 $\bar{3}$
10...	2,57	2,56	1 1 2
50...	2,435	2,43	2 0 $\bar{4}$
30...	2,37	2,365	2 0 2
50...	2,28	2,275	1 1 $\bar{4}$ 2 1 0
25...	2,25	2,25	0 1 $\bar{4}$ 1 1 3
10...	2,13	2,15	2 1 1

II.  $H_2C_2O_{4\alpha}$ .

I.	$d$ (obs.).
100...	3,88
50...	3,81
35...	3,28
80...	2,88
30...	2,58
25...	2,52
70...	2,405
50...	2,325
40...	2,23
20...	2,145
40...	1,965

III.  $H_2C_2O_{4\beta}$ .

$a = 5,30, \quad b = 6,09, \quad c = 5,51;$   
 $Z = 2; \quad \beta = 115^\circ 30' (^4).$

I.	$d$ (obs.).	$d$ (calc.).	$h, k, l.$
100...	3,84	3,85	0 1 1
20...	3,65	3,65	1 1 $\bar{1}$
50...	3,045	3,045	0 2 0
10...	2,73	2,74	1 0 $\bar{2}$
70...	2,59	2,595	0 2 1
60...	2,44	2,43	2 1 $\bar{1}$
15...	2,41	2,39	2 0 0
2...	2,30	2,30	0 1 2
30...	2,28	2,285	2 0 $\bar{2}$
20...	2,24	2,23	2 1 0
30...	2,14	2,14	2 1 $\bar{2}$
30...	2,08	2,09	1 2 1
5...	2,04	2,04	1 2 $\bar{2}$
5...	2,00	2,00	2 2 $\bar{1}$



Nous avons étudié, par thermogravimétrie et diffractométrie X couplée à l'analyse thermique différentielle, la déshydratation de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nos recherches ont abouti au tracé du diagramme pression température qui précise les domaines de stabilité des trois phases observées.

Alors que l'échantillon de dihydrate est soumis à une montée linéaire de température sous pression de vapeur d'eau connue, le balayage, par le

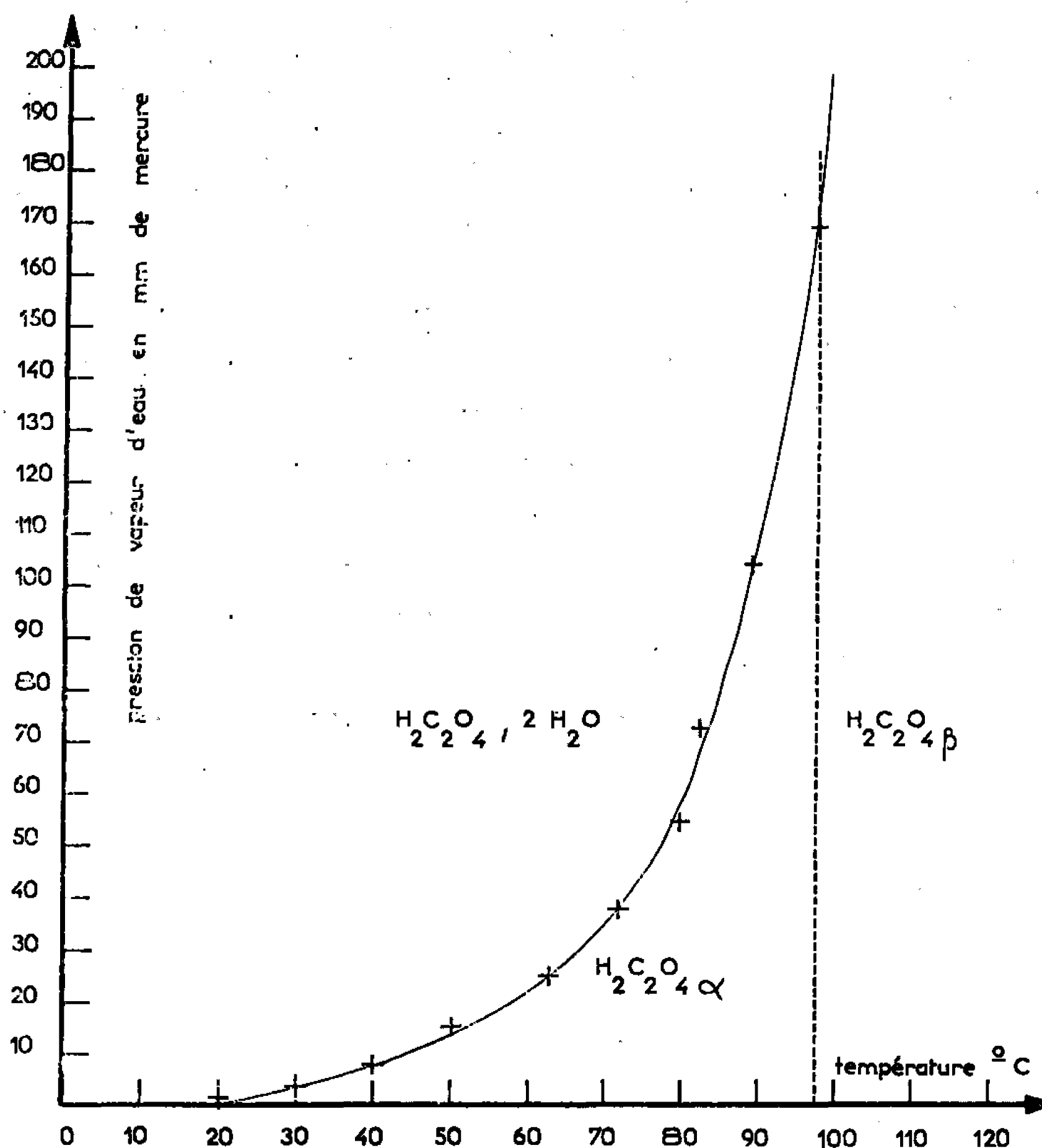


Diagramme thermique indiquant les domaines de stabilité des trois phases observées.

compteur proportionnel, d'un domaine angulaire judicieusement choisi, a montré les *apparitions successives des formes  $\alpha$  et  $\beta$* . Le point de transition relatif à la transformation polymorphique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \alpha \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \beta$  se situe à  $t = 97 \pm 2^\circ\text{C}$ .

La transformation  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \alpha + 2\text{H}_2\text{O}$  (1) est réversible alors que la réhydratation de la variété  $\beta$  s'opère sans passer par la forme  $\alpha$ . Ceci peut être dû à la proximité des deux structures monocliniques du dihydrate et de l'anhydre  $\beta$ .

Les tableaux I, II et III donnent les valeurs des espacements tirées du dépouillement des diffractogrammes enregistrés dans le domaine de stabilité



de chaque phase. Les indices de Miller sont déterminés à partir des paramètres cristallins indiqués dans ces tableaux. Notons que pour le dihydrate, l'indexation donnée par la fiche A. S. T. M. n° 11944 est obtenue en prenant pour paramètres  $a = 11,90 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,604 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,124 \text{ \AA}$  et  $\beta = 103^{\circ},35$ , ce qui conduit à une maille différente de celle que nous avons choisie.

La coïncidence entre les distances réticulaires observées et calculées est convenable pour le dihydrate et la variété  $\beta$  de l'anhydre. L'indexation des raies de la variété  $\alpha$  n'étant pas pleinement satisfaisante, nous avons seulement indiqué, dans le tableau II, les distances interréticulaires tirées du diffractogramme.

L'étude thermogravimétrique fut faite sous vide et sous pression de vapeur d'eau jusqu'à 200 mm de mercure. Les courbes isobares obtenues présentent un unique palier attestant la perte de  $2\text{H}_2\text{O}$  par mole d'acide. Les résultats de cette méthode, qui concordent d'ailleurs parfaitement avec ceux d'ATD et de balayages diffractométriques, conduisent au tracé de la courbe d'équation :

$$\log p_{\text{mm Hg}} = \frac{-2741,9}{T} + 9,603$$

qui sépare les domaines de stabilité du dihydrate et de la variété  $\alpha$  de l'anhydre. On voit sur la figure que cette courbe coupe la droite représentative de la transition  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,2} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,3}$  au point  $t = 97 \pm 2^{\circ}\text{C}$  et  $p = 170 \text{ mm de mercure}$ .

Ce diagramme est absolument comparable à celui résultant de l'étude des domaines de stabilité de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et des deux variétés polymorphiques de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (\*), similitude qui peut s'expliquer par la proximité des structures des deux hydrates isotypes (\*\*)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(\*) Séance du 21 février 1966.

(1) E. NEIRA et M.-L. CANUT, *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G.)*, 60, 1962, p. 195-211.

(2) R. S. BRADLEY et S. CORSON, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1684.

(3) J. M. ROBERTSON et I. WOODWARD, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1817.

(4) H. HOFFMANN et H. MARK, *Z. Physik Chem.*, 111, 1924, p. 324.

(5) N. GÉRARD et G. WATELLE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2363.

(6) R. HOCART, G. WATELLE, A. THRIER et N. GÉRARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2509.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,  
Associé au C. N. R. S.,  
Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Étude du formiate de fer II dihydraté par les rayons X.*Note (\*) de M<sup>me</sup> COLETTE MALARD <sup>(1)</sup>, présentée par M. Paul Pascal.

Le formiate de fer II dihydraté cristallise dans le système monoclinique avec comme paramètres :  $a = 8,747 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,188 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,378 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 97^{\circ}27'$  et 4 molécules par maille. Son groupe spatial doit être  $P 2_1/c$ .

Le formiate de fer II dihydraté a été préparé, à l'abri de l'air, par action de l'acide formique sur du fer en poudre <sup>(2)</sup>.

Les diagrammes de poudre aux rayons X, ont été obtenus sur un diffractomètre C. G. R. avec monochromateur, en opérant par transmission et en utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}\text{Co}$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ). La vitesse d'exploration est de  $1^{\circ}$   $\theta$  en 10 mn. Nous avons choisi l'aluminium comme étalon interne. Les intensités relatives ont été évaluées par mesure de l'aire des pics au planimètre.

Les raies ont été indicées en supposant l'isomorphisme du formiate de fer II dihydraté avec la série des formiates dihydratés de magnésium, zinc, cadmium et cuivre de structure monoclinique <sup>(3)</sup>. La maille élémentaire a été déterminée en appliquant la méthode d'Ito <sup>(4)</sup>. Nous avons donc calculé pour chaque plan réticulaire la valeur de  $Q$  ( $Q = 1/d^2$ ). L'écart entre les valeurs calculées et observées pour chaque  $Q$  est inférieur à l'erreur admise <sup>(5)</sup>. Notons que quelques raies de ce formiate avaient déjà été données par Bertaut <sup>(6)</sup>. Il résulte de notre travail que le formiate de fer II dihydraté cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :  $a = 8,747 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,188 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,378 \text{ \AA}$  et l'angle  $\beta = 97^{\circ}27'$ .

Le rapport de la densité observée ( $2,05 \text{ g/cm}^3$ ) à la densité calculée pour une seule molécule ( $0,517 \text{ g/cm}^3$ ) indique la présence de 4 molécules par maille. Les mesures ont été faites au pycnomètre dans l'alcool éthylique. La valeur expérimentale est l'ordonnée à l'origine de la droite  $d = f(p)$ . Nous pensons que l'extrapolation pour une prise d'essai nulle élimine partiellement les causes d'erreur, en particulier le mouillage imparfait de la poudre et l'inclusion de gaz.

Les conditions de réflexion, déduites de nos diagrammes (tableau I), sont :

$h, k, l$  : sans condition;

$h, 0, l$  :  $l = 2n$ ;

$0, k, 0$  :  $k = 2n$ .

Le groupe spatial le plus probable est donc  $P 2_1/c$ . Ce résultat corrobore ceux d'Osaki et Nakai <sup>(7)</sup> pour les autres formiates cités.



TABLEAU I.

$\lambda_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$100 \frac{1}{I_0}$	$Q_{\text{obs}} \cdot 10^{-4}$	$Q_{\text{calc}} \cdot 10^{-4} = \frac{I}{\lambda^2} \cdot 10^{-4}$	$h, k, l$
4,950.....	100	408	409	111
4,658.....	50	460	460	002
4,601.....	60	472	472	111
4,337.....	30	531	529- 531 652	$\bar{1}02-200$ 021
3,712.....	13	726	723- 725	$\bar{1}12-210$
3,954.....	7	774	774- 776	020- $\bar{2}11$
3,433.....	33	849	851	112
3,353.....	22	889	889	012
3,319.....	< 1	908	904- 908	211-120
3,181.....	6	988	990	$\bar{1}21$
3,080.....	12	1 054	1 037-1 054	003-121
2,987.....	1	1 121	1 121	202
2,847.....	15	1 234	1 196-1 267	300- $\bar{1}13$
2,772.....	9	1 301	1 303-1 305	$\bar{1}22-220$
2,661.....	32	1 412	1 408 1 432	311 122
2,619.....	32	1 458	1 459-1 464	113- $\bar{3}02$
2,595.....	5	1 485	1 485	221
2,524.....	< 1	1 569	1 569	$\bar{2}13$
2,498.....	< 1	1 603	1 601	311
2,471.....	11	1 638	1 638	$\bar{2}22$
2,455.....	< 1	1 659	1 658	$\bar{3}12$
2,353.....	1	1 806	1 811	032
2,330.....	8	1 842	1 843-1 846-1847	004- $\bar{2}31$ - $\bar{1}23$ - $\bar{1}04$
2,322.....	9	1 855	1 856	013
2,298.....	4	1 894	1 895	222
2,261.....	6	1 956	1 954-1 957	213- $\bar{1}31$
2,221.....	17	2 027	1 989-2 022	$\bar{3}21-131$
2,163.....	9	2 137	2 137	400- $\bar{3}13$
2,135.....	2	2 194	2 182-2 202	$\bar{3}21-023$
2,112.....	5	2 242	2 338	$\bar{3}22$
2,098.....	10	2 272	2 283	230
2,085.....	5	2 300	2 298-2 307	114- $\bar{4}11$
2,071.....	15	2 332	2 330	$\bar{4}02$
1,987.....	3	2 533	2 535	223
1,958.....	10	2 608	2 605-2 617	$\bar{2}32-024$
1,919.....	5	2 716	2 715-2 718	313- $\bar{3}23$
1,887.....	6	2 808	2 778-2 825	033-214
1,872.....	3	2 854	2 844-2 848	402- $\bar{3}14$
1,864.....	4	2 878	2 878-2 880	124-005
1,856.....	7	2 903	2 898-2 900	$\bar{4}41-420$
1,839.....	4	2 957	2 946-2 956	330- $\bar{3}31$
1,826.....	4	2 999	2 971	$\bar{4}13$
1,817.....	5	3 029	3 039	412
1,797.....	5	3 097	3 096	040
1,793.....	5	3 117	3 117	$\bar{2}33$
1,780.....	5	3 156	3 149	331



TABLEAU I (suite).

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$100 \frac{I}{I_0}$	$Q_{\text{obs}} \cdot 10^{-4}$	$Q_{\text{calc}} \cdot 10^{-4} = \frac{I}{d^2} \cdot 10^{-4}$	$h, k, l$
1,765.....	< 1	3 210	3 211	014
1,744.....	< 1	3 280	3 284-3 296	$\bar{2}15-323$
1,739.....	< 1	3 307	3 312	$\bar{1}41$
1,727.....	8	3 353	3 322-3 367	500-115
1,715.....	6	3 400	3 406	224
1,703.....	1	3 448	3 462	502
1,695.....	3	3 481	3 471	233
1,678.....	5	3 552	3 552-3 557	$\bar{4}23-042$
1,660.....	7	3 629	3 618	$\bar{4}22-314$
1,648.....	6	3 682	3 679-3 685	$\bar{2}41-\bar{3}33$
1,627.....	3	3 778	3 792	$\bar{5}11$
1,621.....	2	3 806	3 807	241
1,609.....	1	3 863	3 868	430
1,590.....	1	3 956	3 960	242
1,565.....	3	4 083	4 072	$\bar{4}32$
1,556.....	< 1	4 130	4 133-4 147	043-006
1,540.....	5	4 217	4 230	$\bar{4}24$
1,533.....	1	4 255	4 236	$\bar{5}22$
1,529.....	2	4 277	4 263-4 292	333-340
.....	.....	.....	.....	.....

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>me</sup> Madeleine Bonnet.

(<sup>2</sup>) *Inorganic Synthesis*, Mc Graw Hill, New York, n° 4, p. 159.

(<sup>3</sup>) K. OSAKI et Y. NAKAI, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 919.

(<sup>4</sup>) T. ITO, *Nature*, n° 4174, 1949, p. 755.

(<sup>5</sup>) AZAROFF et BUEGER, *The powder method*, Mc Graw Hill, New York, p. 112.

(<sup>6</sup>) E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Minér. Cris.*, 76, 1953, p. 7.

(Laboratoire de Chimie des Solides, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Les thiohalogénures de gallium: Ga<sub>9</sub>S<sub>8</sub>Cl<sub>11</sub> et Ga<sub>9</sub>S<sub>8</sub>Br<sub>11</sub>.*

Note (\*) de M. ANTOINE HARDY et M<sup>me</sup> DANIELE COTTREAU, présentée par M. Paul Pascal.

Ga<sub>9</sub>S<sub>8</sub>Cl<sub>11</sub> et Ga<sub>9</sub>S<sub>8</sub>Br<sub>11</sub> sont préparés par action de l'halogénure de gallium sur le sulfure de gallium en tube scellé respectivement à 250 et 330°C. La formule a été déterminée par conjugaison des analyses chimiques et radiocristallographiques. Les cristaux obtenus indiquent que la maille est monoclinique et le groupe d'espace  $P2/m$  avec  $a = 17,74 \text{ \AA}$ ,  $b = 58,9 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,92 \text{ \AA}$  et  $\beta = 122,2^\circ$  pour le composé chloré, et  $a = 18,15 \text{ \AA}$ ,  $b = 59,65 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,88 \text{ \AA}$  et  $\beta = 121,5^\circ$  pour le composé bromé; les densités mesurées sont respectivement :  $d = 2,52$  et  $d = 3,20$ , le nombre de motifs par maille est  $Z = 20$ . L'étude de la dégradation thermique montre que ces thiohalogénures de gallium redonnent les composés de départ.

Dans le cadre de nos travaux entrepris sur les structures cristallines des chalcogénures d'aluminium et de gallium [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], nous avons étudié les thiochlorure et thiobromure de gallium.

En 1963, H. Hahn et H. Katscher (<sup>3</sup>) ont signalé la préparation de thiohalogénures de gallium, auxquels ils attribuent les formules GaSCl et GaSBr. Ces auteurs donnent un schéma pour le spectre de poudre X; les densités et températures de décomposition indiquées sont 2,96 et 250°C pour GaSCl et 3,37 et 360°C pour GaSBr.

Nous avons repris la préparation de ces thiohalogénures par action, en tube scellé, de l'halogénure de gallium soit sur le sulfure Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, soit sur le mélange stœchiométrique Ga + S correspondant. La température d'élaboration est de 250°C pour le dérivé chloré et de 330°C pour le dérivé bromé. Dans la première méthode, la réaction est complète après 2 jours de chauffage; il faut deux à trois semaines à la même température pour la seconde. La phase obtenue est caractérisée par le spectre Debye-Scherrer consigné dans le tableau.

Ga <sub>9</sub> S <sub>8</sub> Cl <sub>11</sub> .				Ga <sub>9</sub> S <sub>8</sub> Br <sub>11</sub> .			
$d \text{ (Å)}$ .	I.	$d \text{ (Å)}$ .	I.	$d \text{ (Å)}$ .	I.	$d \text{ (Å)}$ .	I.
8,00.....	100	2,855.....	10	8,39.....	100	3,22.....	20
7,46.....	30	2,782.....	10	7,77.....	20	3,092.....	10
4,40.....	10	2,673.....	20	4,75.....	20	2,964.....	30
4,16.....	10	2,497.....	5	4,59.....	10	2,829.....	20
3,78.....	10	2,358.....	5	4,31.....	20	2,742.....	20
3,08.....	20	2,159.....	5	3,85.....	30	2,581.....	10
2,940.....	30	2,104.....	5	3,39.....	20	2,523.....	10

En opérant selon la seconde méthode avec un excès de GaCl<sub>3</sub> à 400°C ou de GaBr<sub>3</sub> à 450°C, nous obtenons des monocristaux de thiochlorure ou de thiobromure de gallium. Les deux composés se présentent sous forme d'aiguilles incolores, de 40 à 50 mm de long sur quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. En raison de la réactivité avec l'air humide,



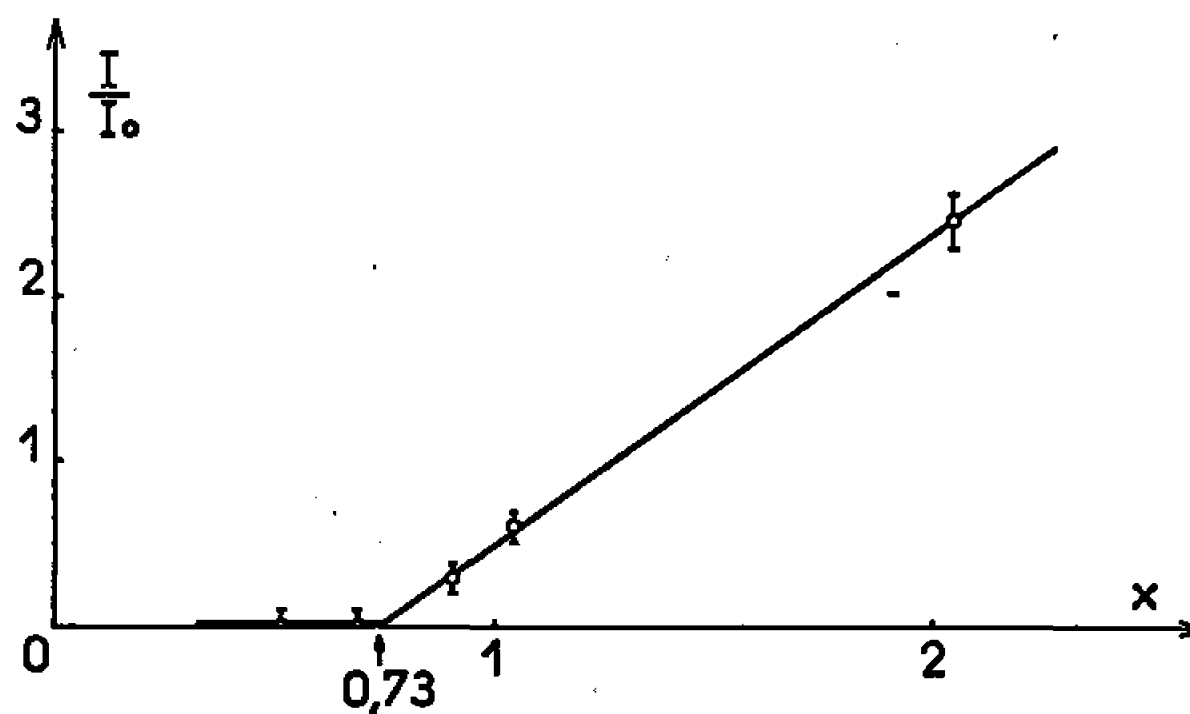
ces composés, et notamment le thiochlorure, sont manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec; pour étudier ces cristaux, nous les avons placés dans de fins tubes scellés en verre de Lindemann. Les diagrammes de Laue, les diagrammes de cristal tournant et les rétigrammes de Rinsky montrent que les deux composés cristallisent dans un même système monoclinique; le groupe d'espace le plus symétrique possible est  $C_{2h}$ ,  $P 2/m$ . Les paramètres  $a$ ,  $c$  et  $\beta$  ont été déterminés sur les rétigrammes et la strate équatoriale selon la direction  $[0 k 0]$ , le paramètre  $b$ , étant donné le grand nombre de strates observées, sur le diagramme de cristal tournant selon la même direction. Les valeurs obtenues sont pour le thiochlorure de gallium :

$$\begin{aligned} a &= 17,74 \pm 0,05 \text{ \AA}, & b &= 58,9 \pm 0,4 \text{ \AA}, \\ c &= 18,92 \pm 0,05 \text{ \AA}, & \beta &= 122,2 \pm 0,1^\circ, \end{aligned}$$

et pour le thiobromure de gallium :

$$\begin{aligned} a &= 18,15 \pm 0,05 \text{ \AA}, & b &= 59,65 \pm 0,06 \text{ \AA}, \\ c &= 19,88 \pm 0,05 \text{ \AA}, & \beta &= 121,5 \pm 0,1^\circ. \end{aligned}$$

Les densités mesurées sur des cristaux par la méthode de flottation sont respectivement :  $d = 2,52 \pm 0,01$  et  $d = 3,20 \pm 0,01$ . Le produit  $VdN$  du volume  $V$  de la maille par la densité  $d$  et le nombre d'Avogadro  $N$  nous permet de déterminer le produit  $ZM$  du nombre de motifs dans la



maille  $Z$  par la masse molaire du motif  $M$ . Ces valeurs sont pour le thiochlorure 25 400 g et pour le thiobromure 35 400 g avec les limites respectives suivantes :  $25\,000 \text{ g} < ZM < 25\,800 \text{ g}$  et  $35\,100 \text{ g} < ZM < 35\,700 \text{ g}$ .

Cette étude cristalline montre que le thiochlorure et le thiobromure de gallium sont isotypes; elle nous indique également, par la très grande dimension de la maille, que la structure est beaucoup plus complexe que celles des thiohalogénures de métaux trivalents comme  $\text{SbSBr}$  (<sup>1</sup>) de type  $\text{PbCl}_2$  et que celles des oxyhalogénures correspondants de gallium, type  $\text{GaOCl}$  (<sup>1</sup>). La cause de cette complexité pourrait être due à une formule voisine, mais différente, des formules simples  $\text{GaSCl}$  et  $\text{GaSBr}$ . Nous définirons par  $x$  le rapport soufre/halogène et nous essaierons de préciser cette valeur.



Nous avons d'abord effectué une étude radiocristallographique sur spectres de poudre lorsque  $x$  varie de 0,5 à 2. La figure représente la variation de l'intensité relative  $I/I_0$  des raies du sulfure de gallium par rapport à celles du thiochlorure de gallium en fonction de  $x$ ; le spectre de la phase chlorée, plus légère que la phase bromée, masque moins le spectre du sulfure. L'examen de la figure montre que  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  n'est plus décelable pour  $x \leq 0,73$ ; la marge d'erreur ( $0,67 < x < 0,79$ ) exclut sans ambiguïté le rapport  $x = 1$  de la formule  $\text{GaSCl}$ .

L'analyse chimique pondérale est effectuée sur le thiohalogénure obtenu après élimination de l'excès d'halogénure. En raison de l'extrême hygroscopicité du thiochlorure et du chlorure de gallium, la phase chlorée n'a pu être dosée de façon satisfaisante. Le dosage de la phase bromée est le suivant :

$$\text{Ga}, 35,4 \%; \text{S}, 14,8 \%; \text{Br}, 50,2 \%,$$

d'où la formule brute

$$\text{GaS}_{0,90}\text{Br}_{1,24} \quad \text{et} \quad x = 0,73.$$

Compte tenu de la précision de l'analyse, la limite de  $x$  est  $0,67 < x < 0,78$ . La valeur  $x = 1$  est également nettement impossible.

Dans l'analyse radiocristallographique du thiochlorure, nous avons montré que  $x$  était inférieur ou égal à 0,73; l'analyse chimique du thio-bromure le plus riche en brome nous indique une valeur de  $x$  de 0,73. Étant donné l'isotypie de ces deux thiohalogénures et dans les limites de nos marges d'erreur, il est logique de conclure à la stœchiométrie de ces composés.

Pour déterminer la formule idéale nous avons recherché les fractions simples correspondant à  $x$ . Ces fractions doivent satisfaire à la fois aux limites données par les analyses chimiques et radiocristallographiques et aux limites du produit ZM obtenues à partir de l'étude des cristaux. Compte tenu de la grande dimension de la maille nous obtenons ainsi un petit nombre de fractions simples et une valeur de Z, la plus grande possible, de 20 seulement. En remarquant, dans les diagrammes de cristal tournant de ces deux thiohalogénures selon  $[0\ k\ 0]$ , que l'intensité des strates d'ordre  $p$  est forte si  $p = 5n - 1$ , nous pouvons conclure à l'existence d'une maille plus simple qui se reproduirait 5 fois selon la direction  $b$ . Il en résulte donc que Z est un multiple de 5. Dans ces conditions, trois fractions simples restent possibles : elles sont  $33/43 = 0,767$  et  $31/45 = 0,689$  pour  $Z = 5$ , mais ces valeurs sont voisines des limites extrêmes de  $x$ , et  $8/11 = 0,727$  pour  $Z = 20$ ; nous avons choisi ce dernier rapport en raison de la valeur moyenne de  $x$  et de la simplicité de la formule. Celle-ci s'écrit donc



La pyrolyse de ces thiohalogénures a été étudiée sous vide dynamique. La perte de poids a été suivie au moyen d'une thermobalance de Mac Bain.



A l'aide d'un examen radiocristallographique sur poudre, cette étude montre que ces thiohalogénures se décomposent en leurs produits de départ, sulfure et halogénure de gallium, ne donnant aucune étape correspondant aux formules  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Cl}_{11}$  et  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Br}_{11}$ . Les températures de décomposition sont de  $400^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Cl}_{11}$  et  $450^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Br}_{11}$ .

Si nous comparons nos résultats aux indications de H. Hahn et H. Katscher (<sup>3</sup>), nous constatons que le spectre de poudre donné par ces auteurs contient non seulement des raies analogues aux nôtres, mais aussi des raies supplémentaires de forte intensité; ces dernières réflexions ne sont observables ni sur nos spectres Debye-Scherrer, ni sur les divers clichés que nous avons effectués sur cristaux. Les composés indiqués par ces auteurs ne sont donc pas  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Cl}_{11}$  et  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Br}_{11}$ ; ce point est confirmé par l'indication de densités plus fortes et de températures de décomposition bien plus faibles que celles que nous observons.

Nos analyses chimique et radiocristallographique, l'étude cristalline et la dégradation thermique indiquent que la seule phase obtenue dans les conditions opératoires précisées plus haut est  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Cl}_{11}$  ou  $\text{Ga}_9\text{S}_8\text{Br}_{11}$ .

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) A. HARDY et A.-M. HARDY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3477.

(<sup>2</sup>) A. HARDY et D. OESCHNER DE CONINCK, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(<sup>3</sup>) H. HAHN et H. KATSCHER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 321, 1963, p. 85.

(<sup>4</sup>) G. D. CHRISTOFFERSON et J. D. McCULLOUGH, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 14.

(Service de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Observations sur la nature des nouvelles formes cristallines des sesquioxydes de terres rares stables au-dessus de 2 000°C, et sur leurs transformations.* Note (\*) de MM. MARC FOEX et JEAN-PIERRE TRAVERSE, présentée par M. Georges Chaudron.

On compare les valeurs des paramètres cristallins des formes hexagonales A et H dans le cas de divers sesquioxydes des terres rares, ainsi que les effets thermiques accompagnant la transformation de la forme H en l'une des quatre autres formes cristallines actuellement connues de ces oxydes. La transformation A-H présente certaines analogies avec la transformation  $\alpha$ - $\beta$  du quartz.

Dans une Note précédente (1), nous avons essayé de définir les domaines d'existence des cinq formes cristallines des sesquioxydes des terres rares; c'est-à-dire des variétés anciennement connues, A hexagonale, B monoclinique et C cubique, et des variétés récemment mises en évidence [(2), (3)] H hexagonale et X de structure non encore identifiée.

Les domaines d'existence des formes H et X se situent à de très hautes températures comprises entre 2 000°C et la fusion des sesquioxydes des terres rares (2 300°C pour  $\text{La}_2\text{O}_3$  à 2 420°C pour  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). La forme hexagonale H concerne tous les oxydes à la seule exception probablement de l'oxyde de lutétium. La forme X a été identifiée au voisinage de la fusion dans le cas des divers oxydes compris entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  inclus.

La figure donne les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  des formes hexagonales A et H des sesquioxydes en fonction du rayon ionique des éléments des terres rares correspondants. On a considéré les résultats obtenus à température élevée, ainsi que pour la forme A ceux correspondant à la température ambiante. Dans chaque cas, les valeurs s'alignent assez convenablement sur des droites. Il en est à peu près de même pour le rapport  $c/a$ , mais la précision relativement faible des mesures effectuées à haute température ne permet pas de se faire une idée très exacte de ce phénomène.

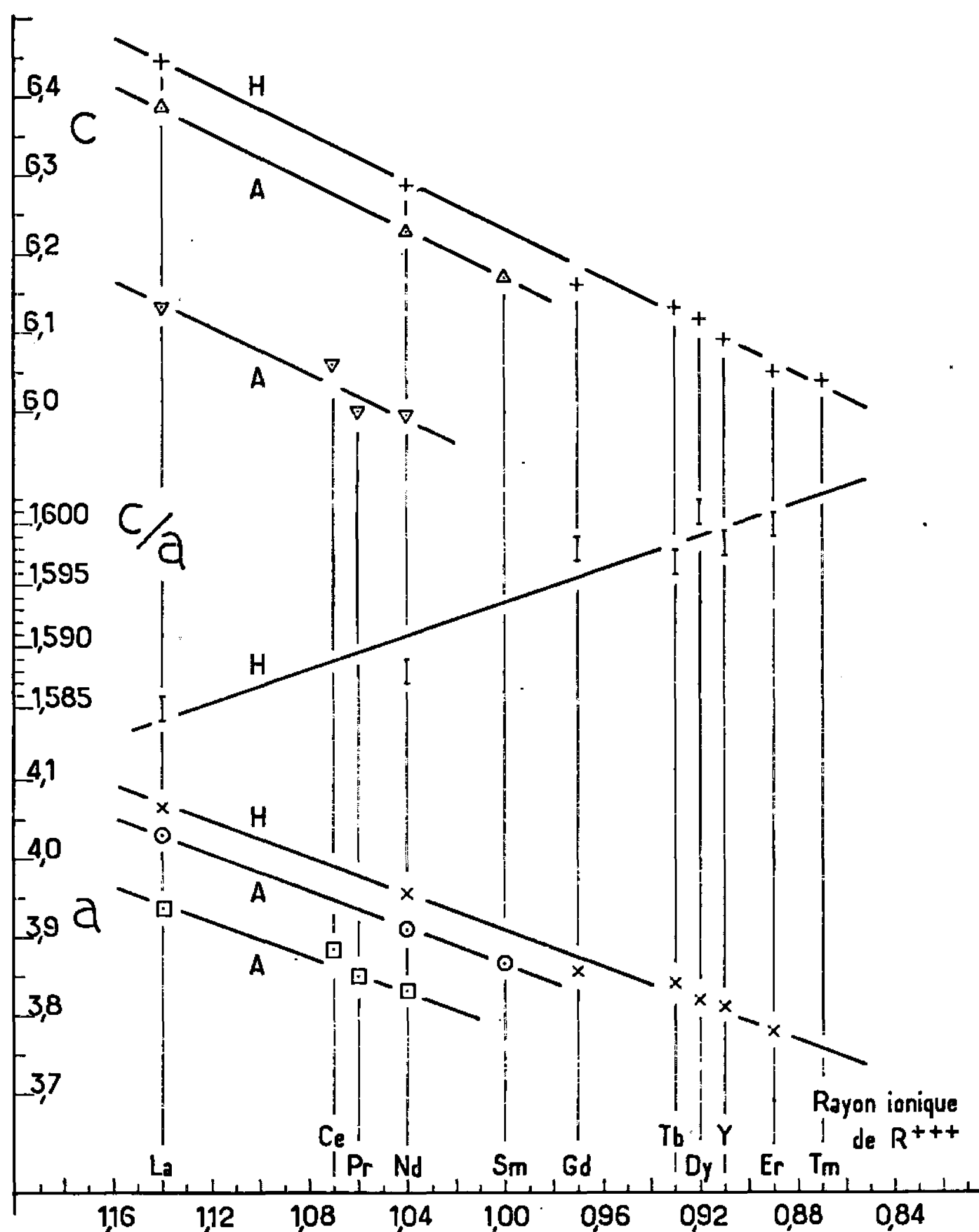
L'ensemble des résultats obtenus par analyse thermique au-dessus de 1800°C a été groupé par familles (tableau I). Ce tableau donne l'intensité relative des phénomènes thermiques observés lors d'essais effectués à des températures différentes mais dans des conditions par ailleurs sensiblement comparables. Il est à noter que par suite des vitesses de refroidissement utilisées, les transformations sont susceptibles de présenter certains retards, surtout dans le cas où elles se situent à une température assez éloignée de celle du point de fusion, toutefois l'accord avec les déterminations effectuées au moyen des rayons X est relativement bon.

Toutes les transformations, intéressant les formes H et X ont lieu au-dessus de 2 000°C et s'effectuent avec une très grande rapidité dès qu'on s'écarte des conditions d'équilibre. Aucun des procédés de trempe employés ne nous a en effet permis de conserver à la température ambiante,



les variétés cristallines H et X stables à haute température. C'est probablement pour cette raison que ces dernières n'ont été mises en évidence que récemment.

L'étude radiocristallographique nous a permis de constater pour les transformations B-H, C-H et H-X, comme d'ailleurs pour les transformations A-B et B-C, la coexistence de deux phases dans un intervalle



Valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  des mailles hexagonales A et H des sesquioxides  $R_2O_3$  en fonction du rayon ionique de l'élément R correspondant.

Forme A à 25°C :  $\square$ ,  $a$ ;  $\Delta$ ,  $c$ .

Forme A à 1900-1950°C :  $\odot$ ,  $a$ ;  $\Delta$ ,  $c$ .

Forme H à 2120°C ( $La_2O_3$ ), 2130°C ( $Nd_2O_3$ ), 2250°C ( $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ), 2380°C ( $Y_2O_3$ ), 2300°C ( $Er_2O_3$ ) et 2280°C ( $Tm_2O_3$ ) :  $\times$ ,  $a$ ;  $+$ ,  $c$ ; I,  $c/a$ .

de température important, de l'ordre de 100°C. Dans le cas particulier de l'oxyde d'holmium on peut même noter la présence simultanée de trois phases C, B et H, la forme B n'étant stable que dans un étroit domaine de température. On observe aussi dans les différents cas précédents, un



phénomène d'hystérésis caractérisé par un retard sensible de la transformation au refroidissement. Il convient également de noter l'impotrance des phénomènes thermiques accompagnant les transitions ci-dessus, en particulier lors du passage  $H \rightarrow C$  (tableau I).

TABLEAU I.

*Importances relatives des phénomènes observés par analyse thermique lors des diverses transformations cristallines des sesquioxydes de terres rares.*

Nature des transformations cristallines.	Oxydes considérés.	Températures (°C).	Intensités des phénomènes observés par analyse thermique.
Hexagonale A → Monoclinique B...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sm}_2\text{O}_3 \\ \text{Eu}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 830 \\ 2\ 040 \end{array} \right.$	Moyenne »
Monoclinique B → Cubique C.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dy}_2\text{O}_3 \\ \text{Ho}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 860 \\ 2\ 180 \end{array} \right.$	Faible »
Hexagonale H → Hexagonale A....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{La}_2\text{O}_3 \\ \text{Pr}_2\text{O}_3 \\ \text{Nd}_2\text{O}_3 \\ \text{Sm}_2\text{O}_3 \\ \text{Eu}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 040 \\ 1\ 950 \\ 2\ 100 \\ 2\ 100 \\ 2\ 140 \end{array} \right.$	Moyenne Faible Moyenne Faible »
Hexagonale H → Monoclinique B...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Gd}_2\text{O}_3 \\ \text{Tb}_2\text{O}_3 \\ \text{Dy}_2\text{O}_3 (*) \\ \text{Ho}_2\text{O}_3 (*) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 170 \\ 2\ 160 \\ 2\ 200 \\ 2\ 240 \end{array} \right.$	Faible Moyenne Assez forte Forte
Hexagonale H → Cubique C.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Er}_2\text{O}_3 (*) \\ \text{Yb}_2\text{O}_3 (*) \\ \text{Y}_2\text{O}_3 (*) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 280 \\ 2\ 380 \\ 2\ 310 \end{array} \right.$	Très forte » »
Forme X → Hexagonale H....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{La}_2\text{O}_3 \\ \text{Pr}_2\text{O}_3 \\ \text{Nd}_2\text{O}_3 (*) \\ \text{Sm}_2\text{O}_3 \\ \text{Eu}_2\text{O}_3 (*) \\ \text{Gd}_2\text{O}_3 (*) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 110 \\ 2\ 150 \\ 2\ 200 \\ 2\ 250 \\ 2\ 270 \\ 2\ 360 \end{array} \right.$	Assez forte » Forte Assez forte Forte »

(\*) Les courbes d'analyse thermique présentent un rebroussement.

La transformation A-H, que nous avons spécialement étudiée dans le cas des oxydes de lanthane et de néodyme, présente certaines analogies avec la transformation paramorphique  $\alpha$ - $\beta$  du quartz à 573°C. Comme dans ce dernier cas, la forme de haute température a un volume spécifique plus élevé que celle de basse température; ces diverses transformations se caractérisent en effet à température ascendante par une augmentation notable des paramètres  $a$  et  $c$  des mailles hexagonales des oxydes. Étant donné la précision limitée des mesures à haute température, il n'est pas possible de conclure avec certitude en ce qui concerne le sens de l'évolution du rapport  $c/a$  au moment des transformations. La transition A-H des sesquioxydes des terres rares, comme le passage  $\alpha$ - $\beta$  du quartz, s'effectue sans qu'on observe de coexistence de phases dans



un intervalle de température notable, de plus les phénomènes d'hystérésis, s'ils existent, ne sont pas apparents. Il semble donc s'agir de réarrangements cristallins avec seulement de faibles variations des positions respectives des atomes dans la maille élémentaire. Rappelons que dans le cas du quartz, le nombre de coordination des cations ne change pas et que la forme  $\beta$  de haute température présente une symétrie plus élevée que la forme  $\alpha$ . Il convient enfin de noter que les phénomènes décelés par analyse thermique lors du passage  $H \rightarrow A$  ne présentent qu'une faible intensité relative (tableau I).

La transformation  $H-X$  pourrait peut être se rattacher au premier groupe de transformations examiné <sup>(1)</sup>, les deux phases semblant coexister dans un certain intervalle de température et les effets thermiques observés étant plus importants. Cependant l'analyse radiocristallographique ne met généralement en évidence qu'une seule raie, très intense, correspondant à une distance réticulaire légèrement inférieure à celle de la raie 002 de la variété A avant transformation. Ce phénomène peut être rapproché de celui qu'on observe dans le cas des oxydes de forme H ( $Dy_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ) portés au voisinage de leur fusion et qui s'orientent fortement sur leur support chauffant suivant le plan 002; ceci laisserait supposer que les deux variétés H et X présentent entre elles une certaine parenté. Enfin il est vraisemblable que la forme X est relativement plus dense que la forme H; en effet si l'on examine des globules d'oxydes de terres rares fondus au four solaire et refroidis lentement, on constate que ceux se solidifiant sous la forme X ( $La_2O_3$  à  $Gd_2O_3$ ), présentent une légère dépression, correspondant à la dernière zone fondue, alors que ceux se solidifiant sous la forme H ( $Tb_2O_3$  à  $Yb_2O_3$ ) ne donnent pas lieu à ce phénomène.

(\*) Séance du 7 février 1966.

<sup>(1)</sup> M. FOEX et J.-P. TRAVERSE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 636.

<sup>(2)</sup> M. FOEX et J.-P. TRAVERSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 149.

<sup>(3)</sup> M. FOEX, J.-P. TRAVERSE et J. COUTURES, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5497.

(Laboratoire des Ultra-Réfractaires  
du Centre National de la Recherche Scientifique,  
Monllouis, Pyrénées-Orientales.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'écart à la stœchiométrie des solutions solides* (Fe, Mn)<sub>1-y</sub>O. Note (\*) de MM. JACQUES VOELTZEL et JACK MANENC, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude de l'écart à la stœchiométrie des solutions solides (Fe, Mn)<sub>1-y</sub>O a été entreprise. Les résultats obtenus, après des traitements à 1100°C dans une atmosphère oxydoréductrice, montrent que la concentration des lacunes cationiques décroît très rapidement lorsque la concentration des cations Mn<sup>2+</sup> augmente.

Les résultats d'une étude de la diffusion des cations dans les solutions solides (Fe, Mn)<sub>1-y</sub>O saturées en fer ont fait l'objet d'une Note précédente (<sup>1</sup>). Ils montrent en particulier que le coefficient de diffusion décroît très rapidement lorsque la concentration du manganèse augmente et que cet effet peut être lié à la diminution rapide de la concentration des lacunes cationiques. C'est en vue de vérifier ce point que nous mesurons actuellement l'écart à la stœchiométrie et le paramètre de la maille des solutions solides (Fe, Mn)<sub>1-y</sub>O en équilibre isotherme avec le fer ou avec une atmosphère oxydoréductrice dont le potentiel d'oxygène est bien déterminé.

Avant d'énoncer les résultats obtenus à 1100°C, nous exposerons succinctement le principe des méthodes utilisées.

*Méthodes expérimentales.* — Des pastilles sont préparées à partir de mélanges de poudres des oxydes purs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proportions convenables et frittées dans l'air à 1100°C. Elles sont ensuite traitées dans une atmosphère H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—CO—CO<sub>2</sub> dont le potentiel d'oxygène est fixé par l'un des rapports P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, P<sub>CO</sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> et par la température.

Pour un potentiel d'oxygène donné, une série de 10 échantillons de teneur progressivement croissante en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est traitée. De plus deux échantillons de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont ajoutés et sont placés à chaque extrémité de la nacelle; ils servent à la mesure du potentiel d'oxygène de l'atmosphère et à la vérification de son uniformité. Les échantillons saturés en fer sont chauffés sous vide en contact direct avec de la poudre de fer pur.

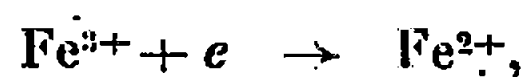
Tous les échantillons subissent enfin une trempe faisant suite à un maintien de 15 mn à 1100°C sous vide pour éviter la précipitation de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La mesure des écarts à la stœchiométrie est effectuée à l'aide de la méthode électrochimique préconisée par Engell (<sup>2</sup>), adaptée au cas des solutions solides (Fe, Mn)<sub>1-y</sub>O et dont le principe est le suivant :

Les courbes intensité-potentiel déterminées à l'aide d'échantillons d'oxyde montrent qu'un phénomène de réduction apparaît lorsque le potentiel



devient suffisamment cathodique. Cette réduction consiste en un échange d'électrons selon la réaction



et elle conditionne la dissolution de l'oxyde dans l'électrolyte. On choisit un potentiel de dissolution (ici  $-400$  mV par rapport à l'électrode au

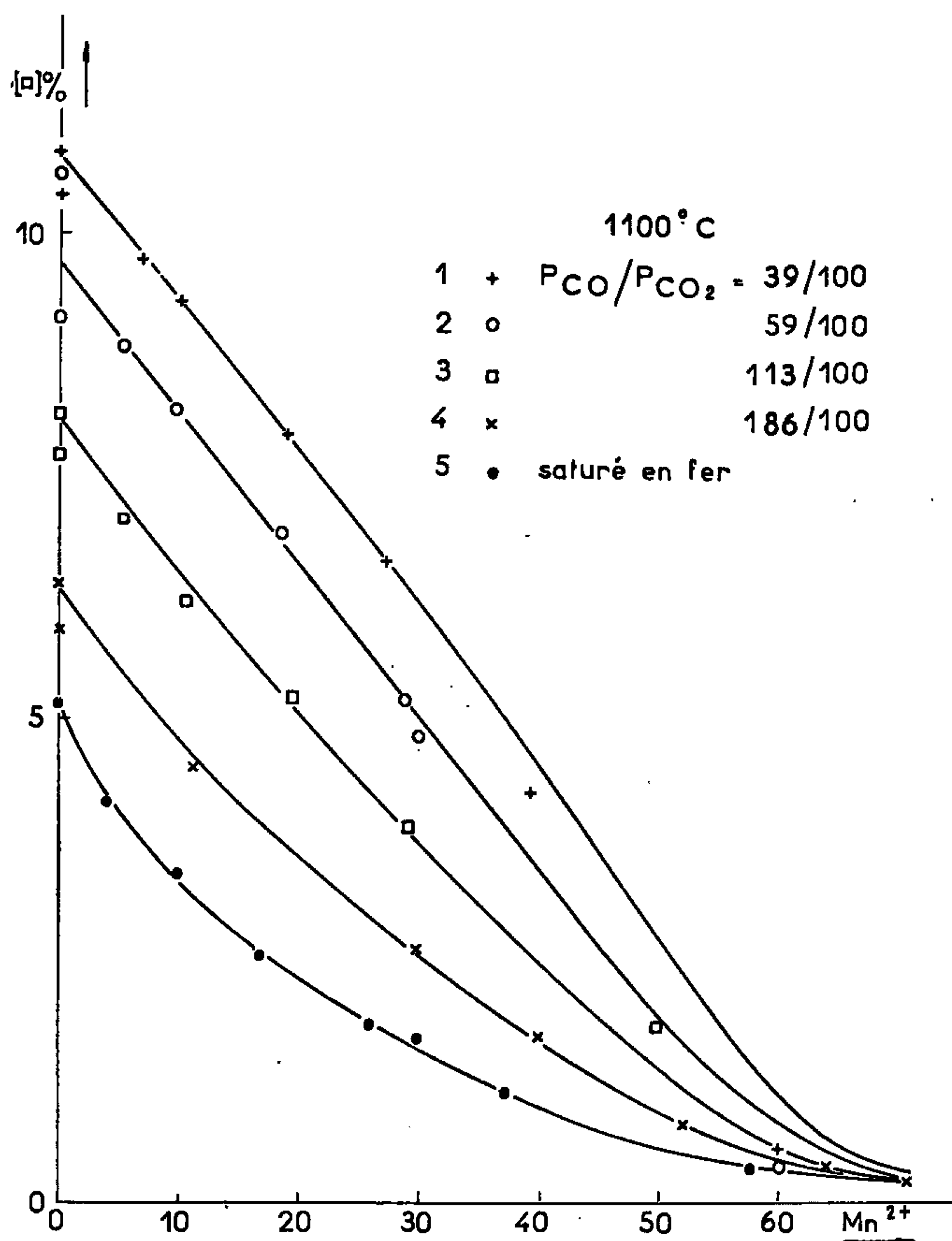


Fig. 1. — Concentration des lacunes cationiques en fonction de la concentration des cations  $\text{Mn}^{2+}$ .

sulfate  $\text{Hg}^{2+}$ ) qu'on maintient constant à l'aide d'un potentiostat qui comprend un coulomètre en série dans le circuit d'électrolyse. Pour calculer la concentration des lacunes ( $\square$ ) il suffit alors de déterminer à partir du nombre de coulombs le nombre d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  passés en solution, de rapporter ce nombre au nombre total de sites cationiques et d'appliquer la relation

$$(\text{Fe}^{3+}) = 2(\square).$$



Les quantités totales de fer et de manganèse dissoutes durant l'essai sont dosées au moyen d'analyses potentiométriques avec une erreur inférieure à 0,20 %; celle-ci entraîne sur le calcul de  $(1-y)$  de la formule  $(\text{Fe}, \text{Mn})_{1-y}\text{O}$  une imprécision voisine de 0,0003. D'autre part les mesures du paramètre de la maille des solutions solides sont réalisées, par diffraction des rayons X au banc en retour, sur tous les échantillons.

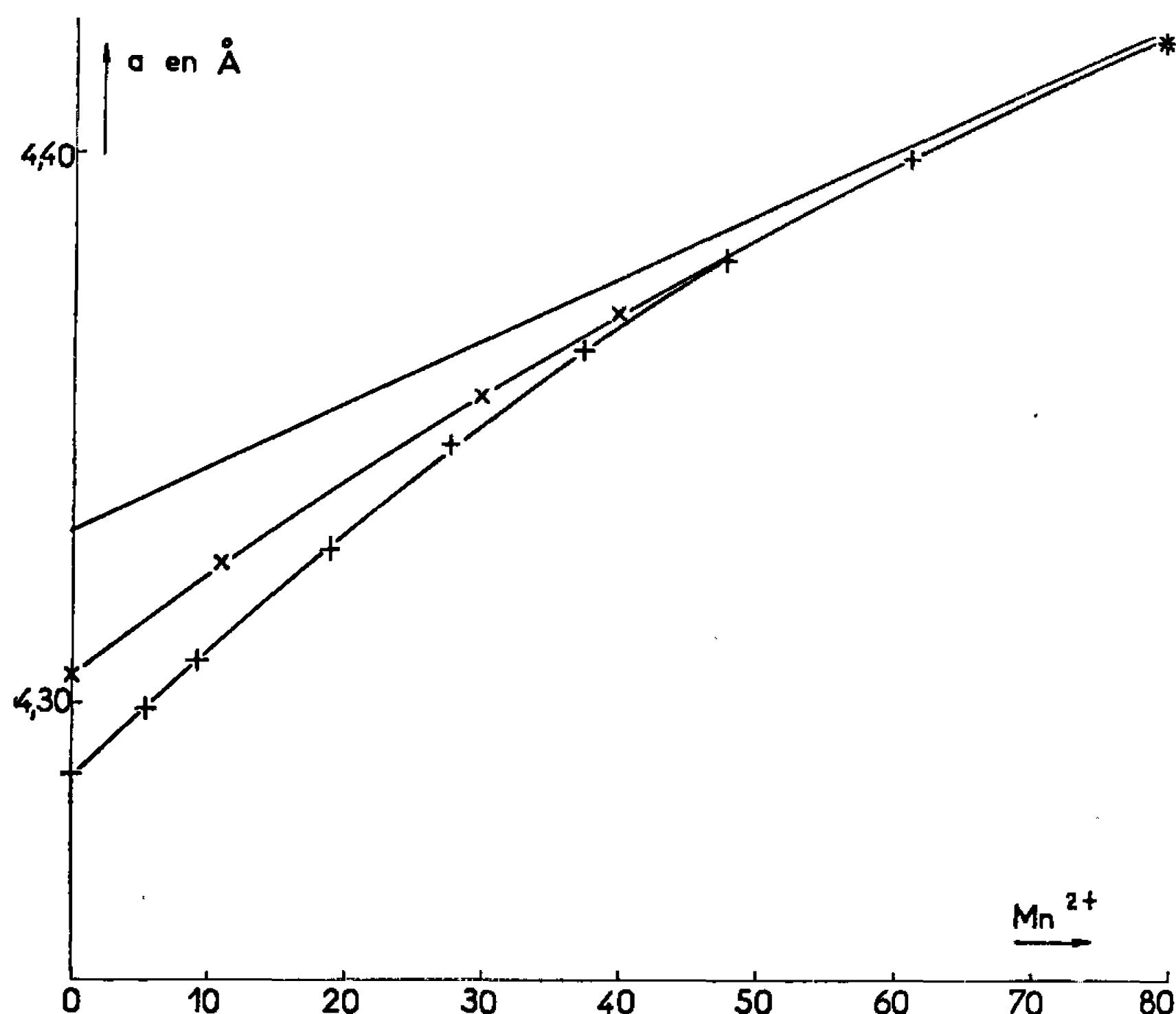


Fig. 2. — Valeurs du paramètre de la maille en fonction de la concentration des cations  $\text{Mn}^{2+}$ .

*Résultats.* — Les courbes de la figure 1 montrent l'évolution de la concentration des lacunes en fonction de la concentration du manganèse pour des solutions solides saturées en fer (courbe 5) et pour des potentiels d'oxygène différents (courbes 1 à 4) à 1100°C. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement à des rapports  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  de

$$39/100 \quad 59/100 \quad 113/100 \quad 186/100.$$

La pression partielle d'oxygène en équilibre avec les solutions solides saturées en fer varie tout le long de la courbe 5. La décroissance de la concentration des lacunes est très rapide. La dispersion, notable surtout pour le protoxyde, a pour origine l'hétérogénéité de composition de l'atmosphère et ceci malgré les précautions qui ont été prises.



La figure 2 comporte deux courbes de variation de paramètre de la maille en fonction de la concentration du manganèse. La droite qui joint les points de coordonnées (4,331 Å-O) correspondant à FeO stœchiométrique (par extrapolation) à MnO pur, représenterait la loi de Végard. La distance entre cette droite et la courbe qui joint les points expérimentaux diminue rapidement. Cependant si on relève cette distance et si on la porte en fonction de l'écart à la stœchiométrie pour tous les échantillons de la figure 1, les points ne se situent pas sur une même droite, mais au-dessous de la droite qui correspond à  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  pur. Ainsi la variation de paramètre ne serait linéaire que si la teneur en  $\text{Mn}^{2+}$  restait constante.

Les courbes de la figure 1 sont tout à fait comparables à celles qui ont été établies avec les solutions solides  $(\text{Fe}, \text{Mg})_{1-y}\text{O}$  [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)]. On peut penser que le manganèse se trouve donc bien aussi à l'état de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Il n'est pas possible d'expliquer les résultats obtenus avec le magnésium ou le manganèse par une loi de dilution qui conduit à l'expression

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^2(\square)}{[1 - (\square) - (\text{Fe}^{3+}) - (\text{Mn}^{2+})]^2} = K P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$$

En effet la décroissance de  $(\square)$  en fonction de  $(\text{Mn}^{2+})$  est beaucoup trop rapide. La solution solide des lacunes ne peut donc pas être considérée comme idéale. Il est vraisemblable que dans la solution solide FeO-MnO l'énergie de formation des défauts dépende non seulement de la concentration des  $\text{Mn}^{2+}$ , mais aussi comme pour le protoxyde pur de celle des lacunes du réseau. Enfin la concentration de ces dernières varie dans le même sens que le coefficient de diffusion du manganèse dans les solutions solides saturées en fer, mais il n'y a pas proportionnalité directe.

Ces résultats montrent donc l'importance que revêt l'étude des solutions solides  $(\text{Fe}, \text{Mn})_{1-y}\text{O}$ ; ils permettent d'expliquer l'allure des courbes de variation de paramètre de la maille en fonction de la concentration du manganèse (<sup>5</sup>) et la stabilisation du protoxyde mixte par la disparition rapide des lacunes cationiques [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)].

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) N. LIBANATI, J. PHILIBERT et J. MANENC, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1156.

(<sup>2</sup>) H. J. ENGELL, *Z. Electrochimie*, 60, n° 8, 1956, p. 905.

(<sup>3</sup>) M. H. TIKKANEN et R. MAKONEN, *International Symposium on Reactivity of Solids*, Munich, août 1964, RS-27.

(<sup>4</sup>) J. BRYNESTAD et H. FLOOD, *Z. Electrochemie*, 62, n° 9, 1958, p. 953.

(<sup>5</sup>) J. P. BOCQUET, W. DORNELAS et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4771.

(<sup>6</sup>) J. BENARD, *Thèse* n° 2743, Paris, 1939.

(<sup>7</sup>) R. COLLONGUES, R. SIFFERLEN et G. CHAUDRON, *Mém. Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 727.



CHIMIE MINÉRALE. — *A propos d'une publication récente sur l'orthotitanate de zinc.* Note (\*) de M. YVES BILLET, M<sup>me</sup> IRÈNE MORGENSTERN-BADARAU, MM. PAUL POIN et ANDRÉ MICHEL, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'en 1962 (1), nous avons publié nos premières observations sur la déformation quadratique de l'orthotitanate de zinc et formulé l'hypothèse de l'établissement d'un ordre entre titane et zinc en sites B, un seul cas d'une telle organisation de rapport 1 : 1, dans les sites B des spinelles était alors connu; c'est celui de la magnétite, encore fallait-il y voir un ordre électronique entre Fe II et Fe III.

L'étude de cette transformation ordre-désordre et la détermination du modèle de la surstructure de l'orthotitanate de zinc s'avéraient intéressantes bien que délicates; c'est pourquoi notre recherche s'est poursuivie sur deux plans. Du point de vue expérimental, l'évolution thermique et les perturbations apportées à la transformation ordre-désordre par des écarts de composition ont été mises en évidence [(2), (3), (1)]; l'indexation du cliché de Debye-Scherrer et la recherche du symbole d'extinction furent les conséquences de cette étude. Du point de vue théorique, nous avons examiné les différents modèles structuraux plausibles et retenu deux types qui reflétaient le mieux les lois des transformations ordre-désordre (3). Le très bon accord entre les aspects théoriques et expérimentaux de notre recherche nous a autorisé à proposer un modèle structural pour la variété ordonnée de  $\text{Zn}[\text{ZnTi}]\text{O}_4$  (4).

Pendant que nous travaillions sur l'orthotitanate de zinc, d'autres cas de surstructures d'ordre 1 : 1 en sites B des spinelles étaient découverts : il s'agit de  $\text{Zn}[\text{LiNb}]\text{O}_4$  étudié par Blasse (5) et  $\text{V}[\text{LiCu}]\text{O}_4$  étudié par Joubert, Grenier et Durif (6).

Devant l'intérêt suscité par ces nouveaux types d'ordre, Vincent Joubert et Durif (6) ont tenu à répéter notre travail sur  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ; ils ont retrouvé l'essentiel de nos observations expérimentales et de nos conclusions concernant la structure. Ces auteurs nous font un grief, qu'ayant « étudié d'une manière très approfondie » l'orthotitanate de zinc, nous n'avons « lait jusqu'ici aucune hypothèse concernant la répartition des cations dans la phase ordonnée »; ce grief n'est pas exact, car la répartition des cations a été bel et bien donnée dans une Note de 1965 (4) qui précède la publication de ces auteurs de six mois. La preuve expérimentale directe ne pourra être envisagée qu'après étude d'un monocristal qui n'a pas encore été obtenu ni par eux, ni par nous.



Une mise au point détaillée de l'état actuel des connaissances acquises sur l'orthotitanate de zinc ordonné sera publiée prochainement.

- (\*) Séance du 21 février 1966.
- (<sup>1</sup>) BILLIET et POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11-12, 1962, p. 2031.
- (<sup>2</sup>) BILLIET et POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1963, p. 477.
- (<sup>3</sup>) BILLIET, POIX et MICHEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4217.
- (<sup>4</sup>) BILLIET, POIX et MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2196.
- (<sup>5</sup>) BILLIET, MORGENSTERN-BADARAU, POIX et MICHEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 155.
- (<sup>6</sup>) BILLIET, MORGENSTERN-BADARAU, POIX et MICHEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4780.
- (<sup>7</sup>) BLASSE, *Thèse*, Leiden, 1964.
- (<sup>8</sup>) JOUBERT, GRENIER et DURIF, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2472.
- (<sup>9</sup>) VINCENT, JOUBERT et DURIF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 246.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences,  
Bâtiment 465, Orsay, Essonne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurées des terres rares, de formule générale  $L_4Ge_3S_{12}$ , avec  $L = La$  à  $Gd$ .*  
Note (\*) de M<sup>lle</sup> ANNICK MICHELET, MM. PIERRE LARUELLE et JEAN FLAHAUT, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés de formule  $L_4Ge_3S_{12}$  ou  $L_4(GeS_4)_3$ , sont obtenus par union des éléments germanium et soufre avec les sulfures  $L_2S_3$  des terres rares. Ces composés n'existent que du lanthane au gadolinium. Leur système cristallin est rhomboédrique, de groupe spatial  $R\bar{3}c$  ou  $R3c$ , d'après l'analyse des diagrammes de Weissenberg. La maille contient deux molécules. On donne les paramètres des six composés préparés.

Nous présentons dans cette Note les premiers résultats obtenus au cours de l'étude des systèmes formés entre les sulfures des terres rares  $L_2S_3$  et les sulfures de silicium ou de germanium. Dans de telles combinaisons, on associe un sulfure à liaisons principalement ioniques (le sulfure de terre rare), à un sulfure à liaisons essentiellement covalentes ( $SiS_2$  et  $GeS_2$ ). Il est à souligner que, dans les recherches qui ont précédemment porté sur les systèmes à base de sulfures de terres rares, les sulfures métalliques associés aux précédents ont toujours été essentiellement ioniques.

Parmi les diverses phases mises en évidence dans les systèmes  $L_2S_3$ - $GeS_2$ , nous avons tout d'abord caractérisé une phase de composition globale  $L_4Ge_3S_{12}$ . Une telle formule peut encore s'écrire  $L_4(GeS_4)_3$ , en rapport avec ce qu'on peut prévoir de la nature des liaisons, et serait donc celle d'un thio-orthogermanate de terre rare. Cette phase ne s'observe, dans la famille des terres rares, que du lanthane au gadolinium inclus. Avec le terbium et les éléments suivants apparaît une autre série de combinaisons, de formule et de structure différentes, que nous décrirons ultérieurement.

Ces composés sont obtenus par union du sulfure de terre rare  $L_2S_3$  avec les quantités voulues de germanium et de soufre. On opère en ampoule de silice scellée sous vide. Le chauffage est conduit très progressivement, d'abord vers  $550^\circ C$ , pour réaliser la fixation du soufre, puis par paliers successifs jusqu'à  $1050^\circ C$ . La durée totale d'une préparation est d'une semaine environ. Les produits sont obtenus sous forme de masses cristallines, à facettes brillantes.

Le diagramme de rayons X de ces composés est très riche en raies. Le tableau I reproduit le diffractogramme de  $La_4Ge_3S_{12}$ , les intensités étant notées de 0 à 20 proportionnellement à la surface des raies. Le système cristallin a été déterminé à l'aide d'un cristal unique choisi au microscope dans une masse de  $La_4Ge_3S_{12}$ . Les taches de diffraction sont parfaitement nettes. Les diagrammes de Weissenberg montrent un



réseau rhomboédrique (en notation hexagonale, les réflexions  $h, k, l$  sont telles que  $-h + k + l = 3n$ ). Sur ces diagrammes, on a évalué les constantes suivantes :

en notation hexagonale :

$$a = 19,43 \text{ \AA}; \quad c = 8,10 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 0,417;$$

en notation rhomboédrique :

$$a_r = 11,53 \text{ \AA}; \quad \alpha = 114^\circ 42'.$$

TABLEAU I.

*Diffractogramme de  $\text{La}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ . Rayonnement  $\text{K}_\alpha$  du cuivre.*

Intensité.	$d$ (Å).	Indices hexagonaux.	Intensité.	$d$ (Å).	Indices hexagonaux.
3.....	5,62	$30\bar{3}0$	16.....	2,434	$51\bar{6}2-44\bar{8}0$
5.....	5,03	$21\bar{3}1$	1.....	2,360	$22\bar{4}3$
1.....	4,026	$31\bar{4}1$	5.....	2,286	$43\bar{7}2$
3.....	3,934	$10\bar{1}2$	1.....	2,241	$62\bar{8}1-71\bar{8}0$
20.....	{ 3,754	$40\bar{4}1$	5.....	2,164	$61\bar{7}2$
	{ 3,692	$41\bar{5}0$	1.....	2,118	$63\bar{9}0$
5.....	3,479	$32\bar{5}1$	4.....	2,069	$33\bar{6}3$
8.....	3,411	$21\bar{3}2$	6.....	2,016	$62\bar{8}2$
1.....	3,218	$33\bar{6}0$	2.....	1,993	$72\bar{9}1$
2.....	3,049	$31\bar{4}2$	3.....	1,945	$60\bar{6}3$
6.....	{ 2,947	$42\bar{6}1$	2.....	1,929	$55\bar{1}00$
	{ 2,919	$40\bar{4}2$	7.....	1,905	$52\bar{7}3-54\bar{9}2$
16.....	2,798	$32\bar{5}2-60\bar{6}0$	5.....	1,872	$90\bar{9}0-80\bar{8}2$
2.....	2,706	$52\bar{7}0$	7.....	1,843	$73\bar{1}01$
16.....	2,592	$11\bar{2}3$	2.....	1,792	$32\bar{5}4$
6.....	2,498	$42\bar{6}2$			

En plaçant 6 molécules dans la maille hexagonale, ou 2 molécules dans la maille rhomboédrique, on calcule une masse spécifique de  $4,36 \text{ g/cm}^3$ . La densité mesurée vaut  $4,29 \text{ g/cm}^3$ .

L'examen des extinctions systématiques sur les strates successives  $l = 0, 1, 2$  et  $3$  — l'axe ternaire étant parallèle à l'axe de rotation — montre que toutes les réflexions sont présentes, à l'exception, en notation hexagonale, des réflexions  $h\bar{h}0l$  qui n'apparaissent que lorsque  $l$  est pair; les rangées correspondantes ne donnent aucune réflexion dans la strate 1, ni dans la strate 3. Le symbole de diffraction du cristal est donc  $R. C.$ , et la structure contient un plan de translation parallèle à  $11\bar{2}0$ , la valeur de la translation étant  $c/2$ . Il en résulte que le groupe spatial est  $R\bar{3}c$  ou  $R3c$ , suivant que le cristal possède, ou non, un centre de symétrie, ce que nos résultats ne peuvent montrer. Ce choix ne peut être mieux réalisé à partir de la multiplicité des positions équivalentes offertes aux atomes par les deux groupes; en effet, les groupes  $R\bar{3}c$  et  $R3c$  permettent



TABLEAU II.

Constantes cristallines des composés  $L_4Ge_3S_{12}$  ou  $L_4(GeS_4)_3$ .

	L.					
	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
Notation hexagonale :						
$a (\pm 0,02) (\text{\AA})$ .....	19,40	19,36	19,30	19,24	19,19	19,09
$c (\pm 0,01) (\text{\AA})$ .....	8,10	8,06	8,01	7,98	7,95	7,90
$\frac{c}{a} (\pm 0,0009)$ .....	0,417 5	0,416 3	0,415 0	0,414 8	0,414 3	0,413 8
Notation rhomboédrique :						
$r (\pm 0,02) (\text{\AA})$ .....	11,52	11,49	11,46	11,42	11,39	11,33
$\alpha (\pm 12')$ .....	114°41'	114°43'	114°45'	114°44'	114°46'	114°46'
Masse spécifique calculée :						
g/cm <sup>3</sup> .....	4,37	4,43	4,50	4,59	4,73	4,92

tous deux de mettre dans la maille rhomboédrique deux molécules de formule  $L_4Ge_3S_{12}$ . Nous nous proposons de déterminer la présence du centre de symétrie en étudiant la diffraction anormale du cristal avec le rayonnement  $CuK\alpha$ , pour laquelle le lanthane présente un facteur de diffusion assez notable. Jusqu'ici, les cristaux que nous avons employés étaient trop gros pour que les différences d'intensité entre réflexions symétriques puissent être attribuées à cet effet : elles peuvent aussi bien provenir de l'absorption du rayonnement par le cristal.

Les paramètres des six composés isolés ont été calculés à partir des diagrammes de poudre par la méthode des moindres carrés, à l'aide des raies 432, 612, 333, 622 et 603, facilement identifiables. Le tableau II donne les valeurs des paramètres en notation hexagonale et en notation rhomboédrique, ainsi que les masses spécifiques calculées. On observe que l'angle  $\alpha$  du rhomboèdre est constant dans la limite des erreurs de mesure.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(Laboratoire de Chimie minérale  
et Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination directe des équilibres des oxydes de manganèse à haute température.* Note (\*) de MM. **Do QUANG KIM**, **YVES WILBERT** et **FERNAND MARION**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié le système manganèse-oxygène en mesurant directement en fonction de la température les pressions d'oxygène d'équilibre des mélanges d'oxydes  $\text{MnO-Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

L'appareil utilisé (fig. 1) comporte essentiellement un système de circulation gazeuse monté en circuit fermé. Les gaz entraînés par une pompe centrifuge magnétique traversent successivement deux fours contenant, l'un, les oxydes de manganèse à étudier, l'autre, un fil d'oxyde de cobalt  $\text{CoO}$ . Les variations de la résistance électrique du fil d'oxyde cobalteux porté à  $1000^\circ\text{C}$  permettent la détermination continue des pressions

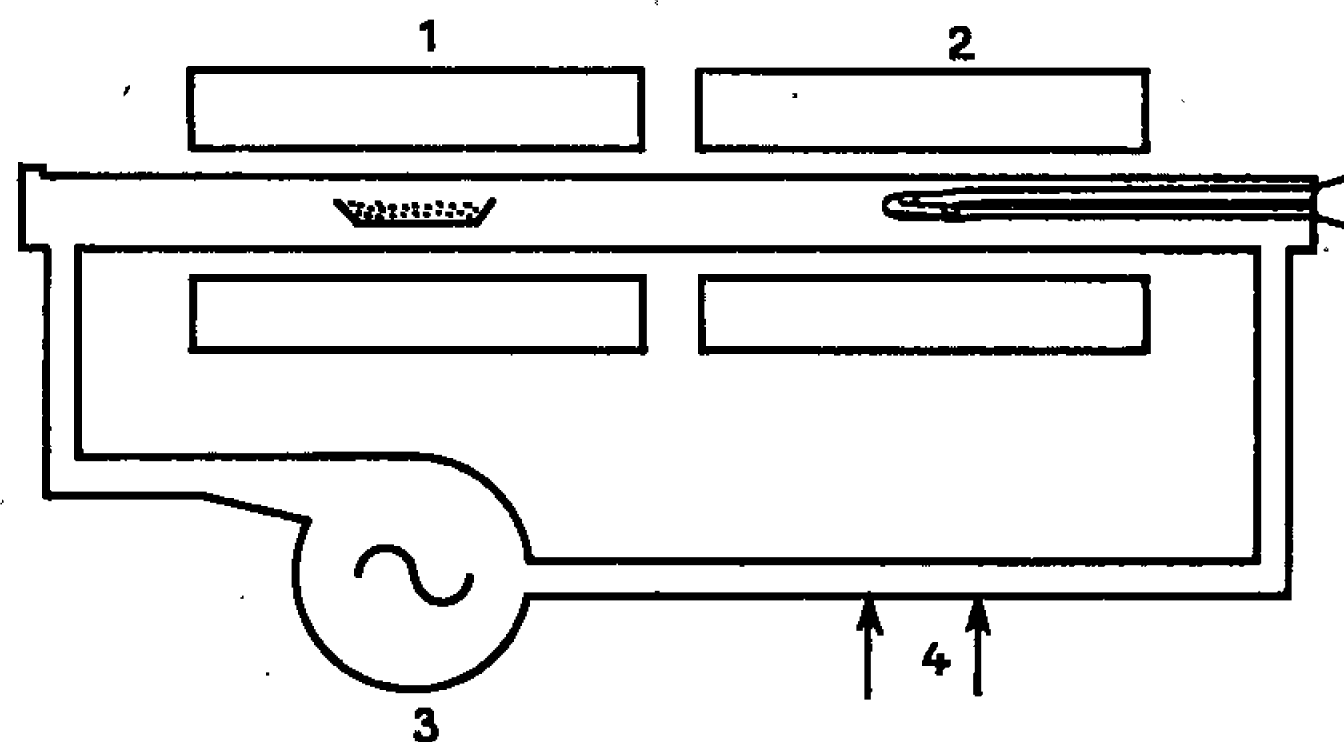


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

- 1, four laboratoire contenant les oxydes de manganèse;
- 2, four de mesure des pressions d'oxygène;
- 3, pompe centrifuge magnétique;
- 4, dispositif d'addition contrôlée d'hydrogène ou d'oxygène.

d'oxygène dans des domaines compris entre 1 et  $10^{-12}$  atm [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Si la température du four laboratoire est différente de  $1000^\circ\text{C}$ , la pression partielle d'oxygène à cette température est calculée à partir de celle à  $1000^\circ\text{C}$  déterminée directement par mesure de la résistance du fil d'oxyde de cobalt (<sup>4</sup>).

La variation régulière de la pression partielle d'oxygène à l'intérieur de l'appareil est obtenue en introduisant des quantités connues d'hydrogène (réduction progressive) ou d'oxygène (oxydation progressive). A température constante, nous suivons les variations de la pression partielle d'oxygène : l'équilibre entre deux oxydes de manganèse se traduit par une pression d'oxygène constante, indépendante des volumes d'hydrogène ou d'oxygène ajoutés tant que les deux phases coexistent.



Ce procédé permet de mesurer avec précision des pressions partielles d'oxygène, approximativement comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-10}$  atm et difficilement mesurables par d'autres méthodes.

Les résultats expérimentaux (fig. 2) définissent les domaines d'existence des oxydes  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dans le plan  $P_{\text{O}_2}$ — $1/T$ .

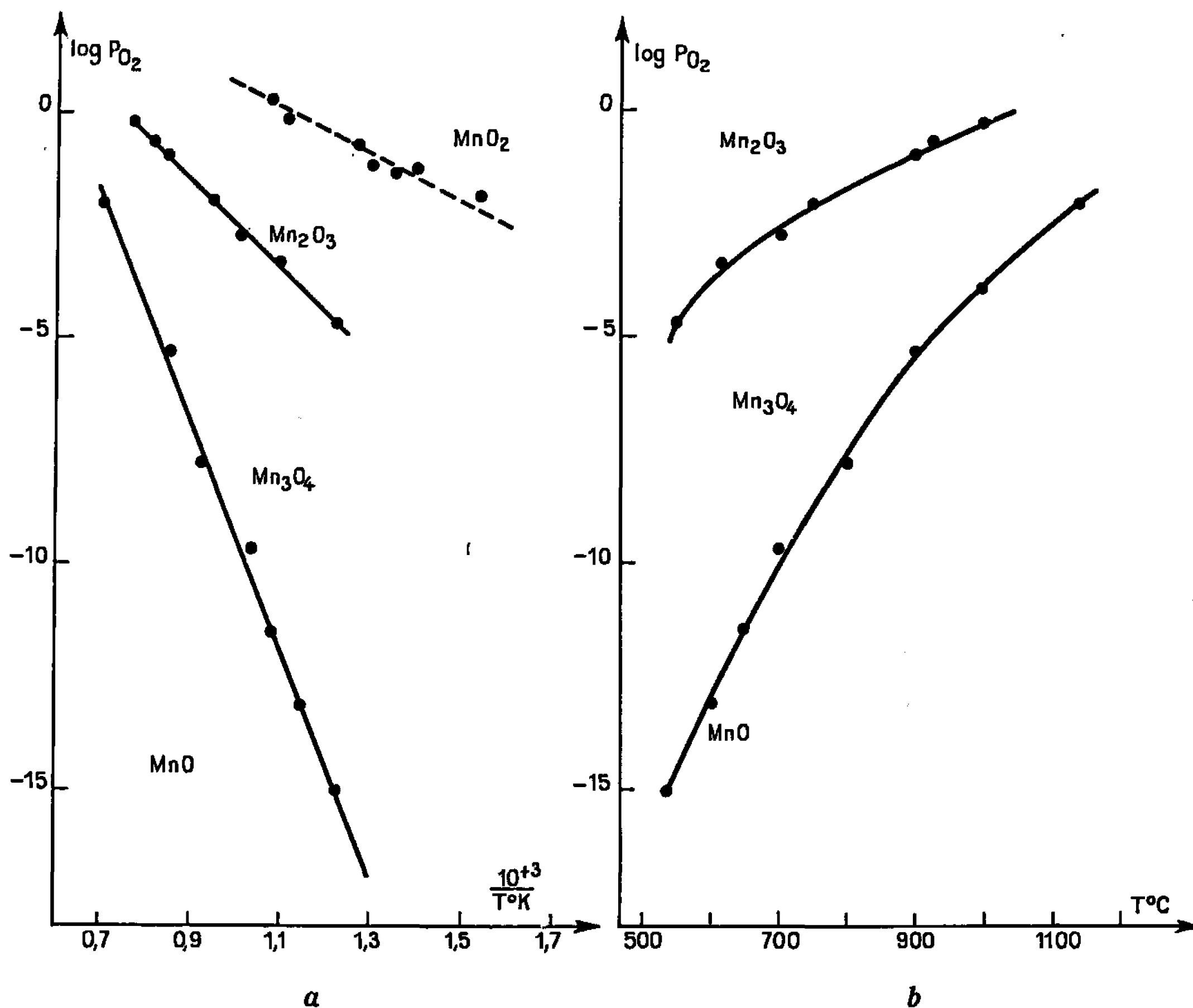


Fig. 2. — Domaines de stabilité des oxydes  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

(a) Dans le diagramme  $\log P_{\text{O}_2}$ ,  $1/T^\circ\text{K}$ .

(b) Dans le diagramme  $\log P_{\text{O}_2}$ ,  $t^\circ\text{C}$ .

Les limites des zones de stabilité entre 600 et 1200°C sont sensiblement des droites d'équation :

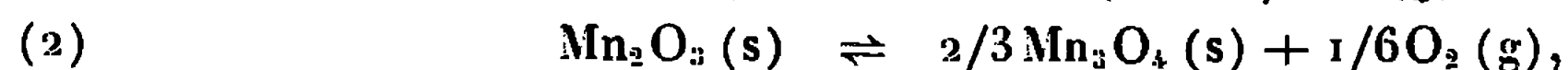
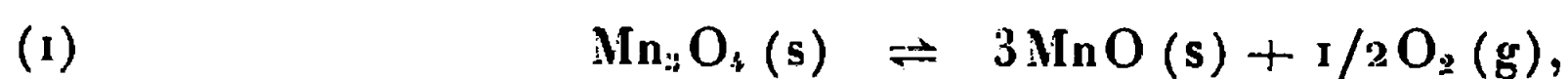
Équilibre  $\text{MnO}$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  :

$$\log P_{\text{O}_2} = -25\,100 \frac{1}{T} + 15,70;$$

Équilibre  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  :

$$\log P_{\text{O}_2} = -9\,420 \frac{1}{T} + 6,97;$$

ce qui donne comme variation de l'énergie libre des réactions





les deux fonctions

$$(1) \quad \Delta G^0 = -35,92 T + 57\,425,$$

$$(2) \quad \Delta G^0 = -5,31 T + 7\,184.$$

Il est à noter que ces valeurs présentent un écart assez sensible avec celles calculées à partir des données thermodynamiques classiques des trois oxydes [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)]. Cependant, les enthalpies de formation de  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2O_3$  calculées à partir des fonctions (1) et (2) et des données thermodynamiques de l'oxyde  $MnO$  (<sup>5</sup>) sont en très bon accord avec les valeurs communément admises.

Oxydes.	$\Delta H_f^0$ à 298°K.
$MnO$ .....	— 92 050 cal
$Mn_3O_4$ .....	—333 570 »
$Mn_2O_3$ .....	—229 540 »

L'étude du système  $MnO_2$ - $Mn_2O_3$  effectuée à l'aide de l'appareil décrit ci-avant montre que l'oxyde  $MnO_2$  est métastable pour des pressions d'oxygène inférieures à 1 atm. En effet, nous avons pu seulement déterminer des pressions d'oxygène de décomposition irréversible de  $MnO_2$  en  $Mn_2O_3$  (courbe indiquée en pointillés sur la figure 2 a). Les résultats obtenus diffèrent quelque peu selon le mode de préparation de l'oxyde  $MnO_2$ .

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) F. MARION, A. DUQUESNOY et P. DHERBOMEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1290-1293.

(<sup>2</sup>) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862-2865.

(<sup>3</sup>) A. DUQUESNOY, *Rev. Hautes températures et Réfract.*, 1965, p. 201-223.

(<sup>4</sup>) DO QUANG KIM, *Thèse* (sous presse).

(<sup>5</sup>) J. C. SOUTHARD et C. H. SHOMATE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1770.

(<sup>6</sup>) C. H. SHOMATE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1948, p. 785.

(<sup>7</sup>) L. BREWER, *Chem. Rev.*, 52, 1953, p. 1.

(Laboratoire de Chimie,  
Collège Scientifique Universitaire,  
33, rue Saint-Leu, Amiens, Somme.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la transposition des chloroépoxydes en composés carbonylés*. Note (\*) de M. REZA NOURI-BIMORGH, présentée par M. Paul Pascal.

Les chloroépoxydes I <sup>(1)</sup> et IV subissent une isomérisation thermique en cétones chlorées II et V et une transposition catalytique en aldéhyde III et en cétone  $\alpha$ -chlorée VI. Cette réaction passe par deux intermédiaires qu'on a pu mettre en évidence : L'alcool dichloré VII ou VIII par addition primaire de HCl et l'énol X par élimination de HCl. L'acétate de cet énol a pu être isolé à l'état pur.

Nous avons réussi antérieurement <sup>(2)</sup> à préparer le phényl-1 chloro-1 époxy-1.2 éthane I, qu'on peut isoler, et dont nous avons montré la transposition spontanée en chlorocétone II pure. En présence de HCl agissant comme catalyseur, cette cétone est accompagnée d'aldéhyde chloré III. Cette double isomérisation avait déjà été envisagée dans des réactions où la formation de l'époxyde comme intermédiaire était probable <sup>(3)</sup>. Plus récemment nous avons pu généraliser la préparation des alcools dichlorés analogues à VII <sup>(4)</sup> et les utiliser pour la préparation d'une série d'époxydes <sup>(5)</sup>, en particulier du phényl-1 chloro-1 époxy-1.2 propane IV et du phényl-1 chloro-2 époxy-éthane I'. Ce dernier, nettement caractérisé, mais trop instable pour être purifié, subit une isomérisation univoque en donnant l'aldéhyde III. De nouvelles expériences nous ont permis de préciser ces résultats et d'éclaircir le mécanisme de la transposition catalytique. L'homologue IV, plus stable que I, subit également la double transposition. Par chauffage, vers 160°, il fournit un mélange de deux cétones V et VI.

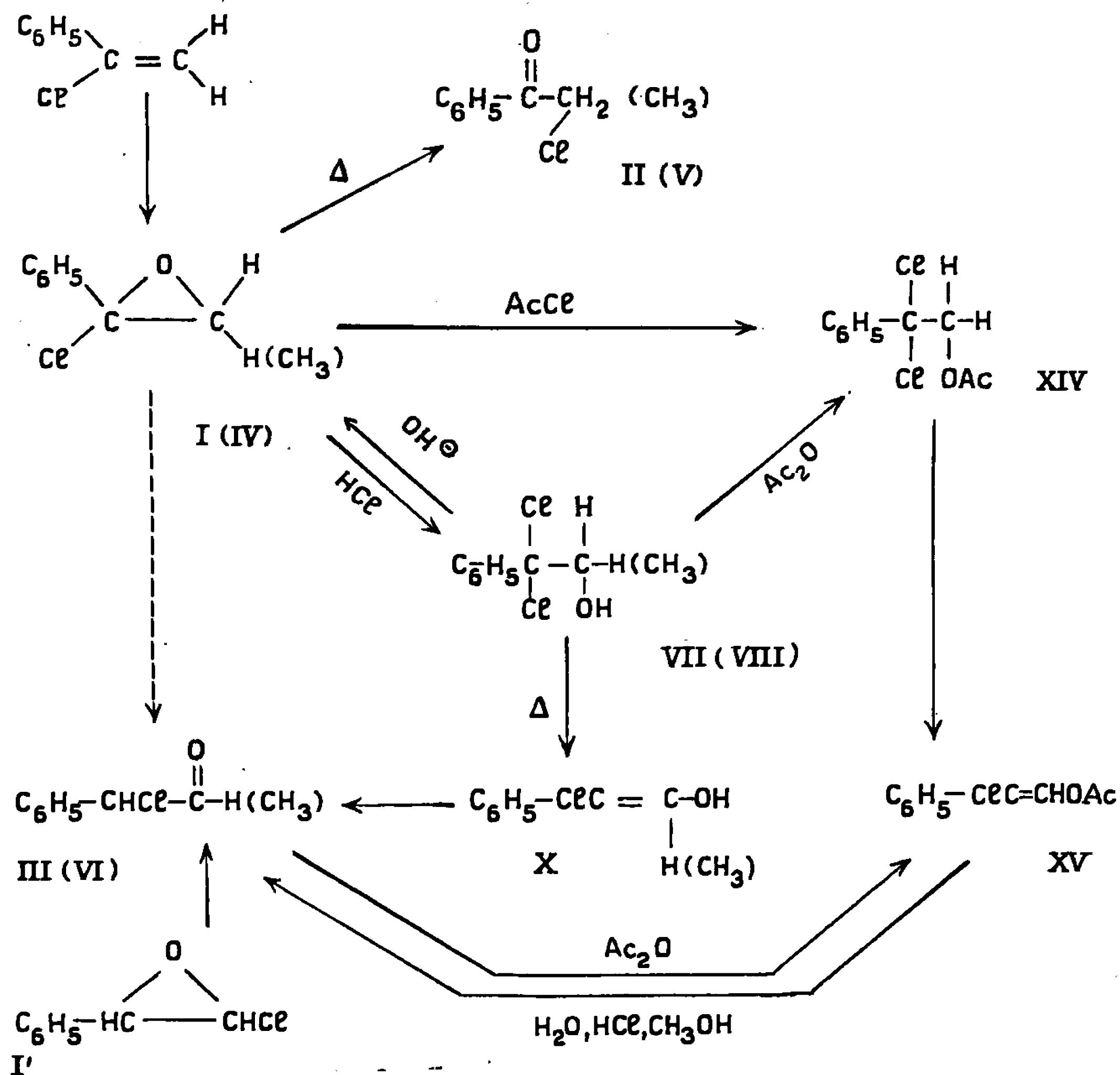
Nous nous sommes attachés surtout à préciser l'effet catalytique de HCl et à diriger la transposition uniquement vers l'un ou vers l'autre produit. Ainsi l'expérience montre que les deux époxydes I ou IV en l'absence d'acide fournissent uniquement les composés carbonylés II ou V avec migration de chlore, alors qu'en présence d'acide dans des conditions douces, on obtient les isomères non conjugués III ou VI. Pour cette dernière réaction, on pourrait hésiter entre une transposition directe avec migration d'un hydrogène anionique et une addition de l'acide sur les époxydes I ou IV avec un retour aux alcools dichlorés VII ou VIII, suivie d'une élimination avec formation d'un énol X, comme nous l'avons déjà soupçonné <sup>(4)</sup>. C'est cette dernière hypothèse que nous confirmons. On sait que le retour aux alcools VII ou VIII est facile par action de HCl à froid sur les époxydes I ou IV. D'autre part, l'alcool VII à 100° perd facilement une mole de HCl pour donner uniquement l'aldéhyde III, alors que l'alcool VIII subit le même type de transposition à une température plus élevée vers 145° et fournit uniquement la cétone VI <sup>(6)</sup>. Or nous pensons qu'à la température de décomposition de ces deux époxydes, HCl présent réagit sur



les époxydes en provoquant la formation des alcools intermédiaires. C'est pourquoi l'alcool VII a été l'objet d'une étude approfondie.

Quand on chauffe vers  $100^{\circ}$  l'alcool VII pur, sans solvant, on observe un abondant dégagement de gaz chlorhydrique, et le mélange obtenu contient l'aldéhyde III (<sup>4</sup>). On y trouve en plus un produit instable auquel ses propriétés permettent d'attribuer la formule d'un énol X. Dans un spectre infrarouge, pris rapidement, en plus de la fréquence aldéhydique à  $1735\text{ cm}^{-1}$  on décèle une fréquence éthylénique à  $1640\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît en quelques minutes. Cette bande n'est observable qu'après un chauffage de courte durée suivi d'un refroidissement rapide.

Les propriétés de cet énol pouvaient être contrôlées par celles de son acétate XV qu'on obtient à l'état pur. Un chauffage à  $180^{\circ}$  suffit pour éliminer HCl de l'acétate XIV, lequel peut être préparé par trois voies indépendantes : action d'anhydride acétique sur l'alcool VII, addition de chlorure d'acétyle sur époxyde I et par action du chlorure d'acétyle sur l'alcoolate aluminique brut résultant de la réduction du phényldichloroacétate d'éthyle par  $\text{AlLiH}_4$ . L'ester d'énol brut contient une faible





quantité d'aldéhyde III, provenant de l'action de HCl sur l'acétate d'énol, comme nous avons pu le vérifier directement.

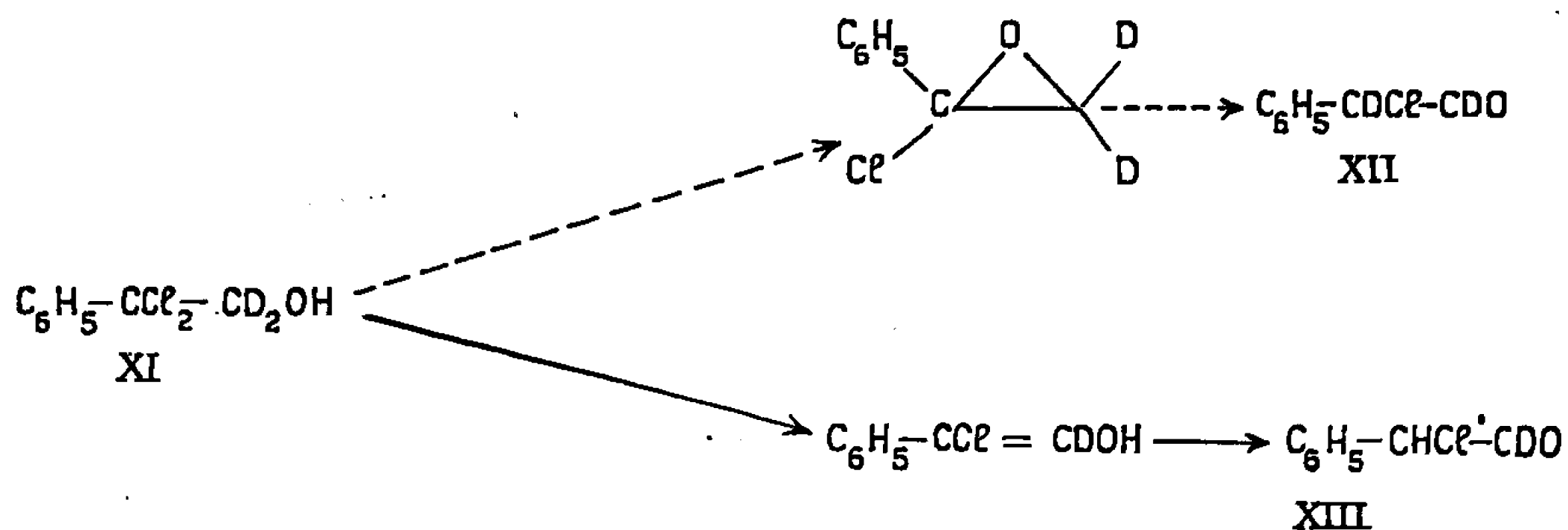
Cet ester d'énol possède des caractéristiques optiques superposables à ceux de l'ester obtenu par action d'anhydride acétique sur aldéhyde III. Son alcoololyse par une mole de méthanol à la température ambiante fournit quantitativement l'aldéhyde III, de même que l'hydrolyse en milieu dioxannique. Les données spectrales de cet ester d'énol et de l'ester XIV sont portées sur le tableau suivant :

	I. R. (cm <sup>-1</sup> ).		R. M. N. (p. p. m.).	
	$\text{C}=\text{O}.$	$\text{C}=\text{C}.$	$-\text{CH}.$	$\text{CH}_3.$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_2-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\overset{  }{\text{C}}}-\text{CH}_3\dots$	1755	—	4,7	1,9
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{  }{\text{C}}}-\text{CH}_3\dots\dots$	1770	1650-5	7,8	2,05

**Solvent CCl<sub>4</sub>, référence T. M. S.**

Les spectres des protons aromatiques sont tout à fait différents dans ces deux esters.

La formation d'énol a encore été confirmée par une autre voie : la réduction du phényldichloracétate d'éthyle par  $\text{AlD}_4\text{Li}$  conduit à l'alcool deutéré XI. Ainsi nous avons pu constater que la transposition thermique de l'alcool VII ne passe pas par un intermédiaire époxydique. Si le départ d'hydracide passait par un époxyde, on obtiendrait l'aldéhyde sous forme bideutéré XII, alors que l'intermédiaire énolique fournirait l'aldéhyde monodeutéré XIII.



L'expérience conduit à un mélange en proportion variable de XII + XIII, identifié par résonance magnétique nucléaire. Le mécanisme est donc au moins en partie énoïque. Il peut l'être entièrement, si l'on envisage l'échange isotopique entre DCl dégagé et l'hydroxyle de l'énoïl non encore isomérisé en aldéhyde.



Nous considérons donc ce mécanisme comme certain dans la transposition des époxydes I et IV en composés III et VI. Il recoupe ainsi une autre isomérisation par un intermédiaire éthylénique : celle d'un  $\alpha$ -aminoaldéhyde en aminocétone (\*).

Nous décrivons finalement les deux méthodes de préparation de l'acétate XV :

1<sup>o</sup> 50 g d'acétate XIV sont introduits dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant à reflux. Le ballon est chauffé dans un bain métallique à 180-185°; à cette température le dégagement de gaz est régulier, il se forme très peu de goudrons. Il faut éviter d'augmenter la température, qui favorise la formation des produits lourds. Le dégagement arrêté, on refroidit le ballon et distille l'ensemble des produits distillables entre 100 et 150° sous 13 mm de mercure. Ainsi on obtient 40 g de produits qui sont rectifiés. Une première fraction entre 100 et 140° sous 13 mm de mercure est un mélange de deux produits III et XV. Ainsi on obtient 32 g d'acétate d'énol XV.  $E_{1,3}$  143-145°; Rdt 73 %.

2<sup>o</sup> On chauffe à reflux pendant 12 h un mélange de 10 g d'aldéhyde  $\alpha$ -chlorphénylacétique et de 30 cm<sup>3</sup> d'anhydre acétique. A la fin le ballon est refroidi, et l'on verse le contenu du ballon dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau glacée. Le produit est extrait à l'éther, lavé, neutralisé avec une solution de HNaCO<sub>3</sub> à 10 % et séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre. Toutes ces opérations sont réalisées entre 5 et 10°. On chasse l'éther sous pression réduite, et par distillation on obtient 11 g d'acétate d'énol XV à côté d'une faible quantité d'aldéhyde de départ. Rdt 76 %;  $E_{1,3}$  143-145°.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) Les chiffres romains correspondent aux schémas de filiation de cette Note.

(<sup>2</sup>) A. KIRRMANN, P. DUHAMEL et R. NOURI-BIMORGHİ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3264.

(<sup>3</sup>) A. KIRRMANN, P. DUHAMEL et R. NOURI-BIMORGHİ, *Ann. Chem.* (sous presse).

(<sup>4</sup>) P. DUHAMEL et R. NOURI-BIMORGHİ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3872.

(<sup>5</sup>) R. NOURI-BIMORGHİ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3178.

(<sup>6</sup>) P. DUHAMEL, *Comm. Soc. Chim.*, Orsay, 24 septembre 1965; A. KIRRMANN, L. DUHAMEL et P. DUHAMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

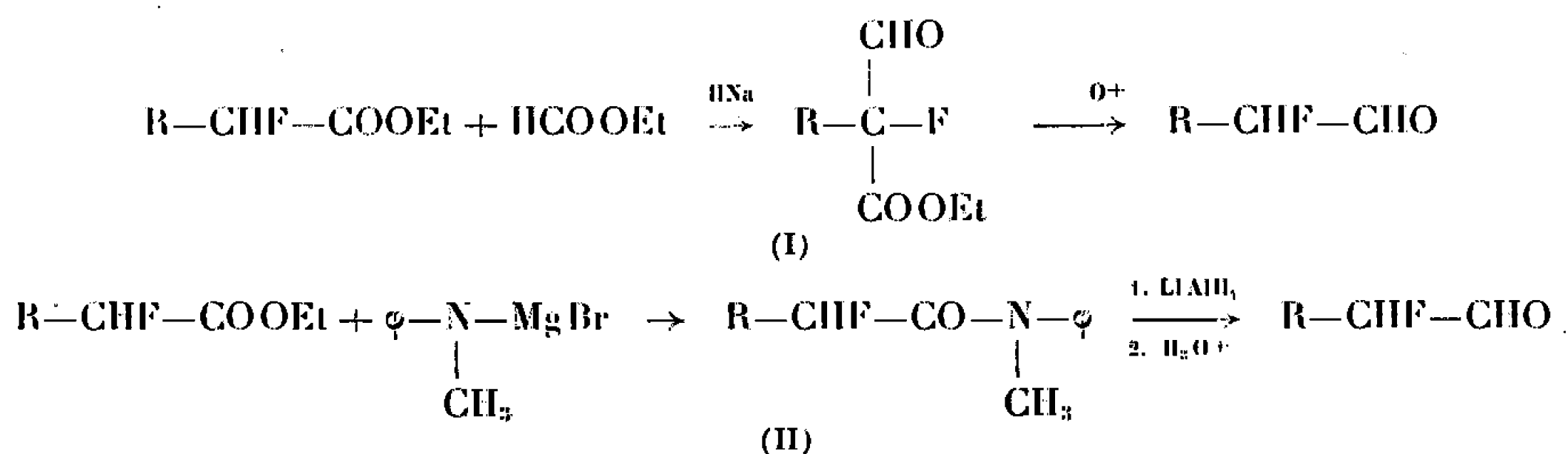
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,  
24, rue Lhomond, Paris, 5<sup>e</sup>,  
Laboratoire de Mécanismes réactionnel, associé au C.N.R.S.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des aldéhydes  $\alpha$ -fluorés*. Note (\*) de MM. ELIAS ELKIK et HAMID ASSADI-FAR, présentée par M. Paul Pascal.

Les aldéhydes  $\alpha$ -monofluorés ont été obtenus par réduction des esters et des acides correspondants par l'alumino-hydrure de lithium à  $-40^{\circ}$ .

Dans une précédente étude, l'un de nous a décrit deux méthodes générales de préparation des aldéhydes  $\alpha$ -monofluorés (1). Ces deux méthodes, où le produit de départ est l'ester  $\alpha$ -fluoré, sont représentées schématiquement par les réactions (I) et (II) :



Dans ces deux procédés, l'aldéhyde formé se trouvait en présence d'un grand excès d'eau. Or, ces aldéhydes donnent facilement des hydrates, et nous avons constaté que, pour les premiers termes en série aliphatique, ces hydrates sont plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques, ce qui rend leur extraction laborieuse. Un essai de décomposition du complexe aluminique produit dans la réaction (II), par l'acide acétique anhydre, ne nous a pas permis d'isoler l'aldéhyde formé, mais seulement de le caractériser par sa dinitrophénylhydrazone.

L'objet de la présente Note est la description d'une des méthodes que nous avons essayées pour éviter l'emploi de l'eau dans l'étape où se forme l'aldéhyde.

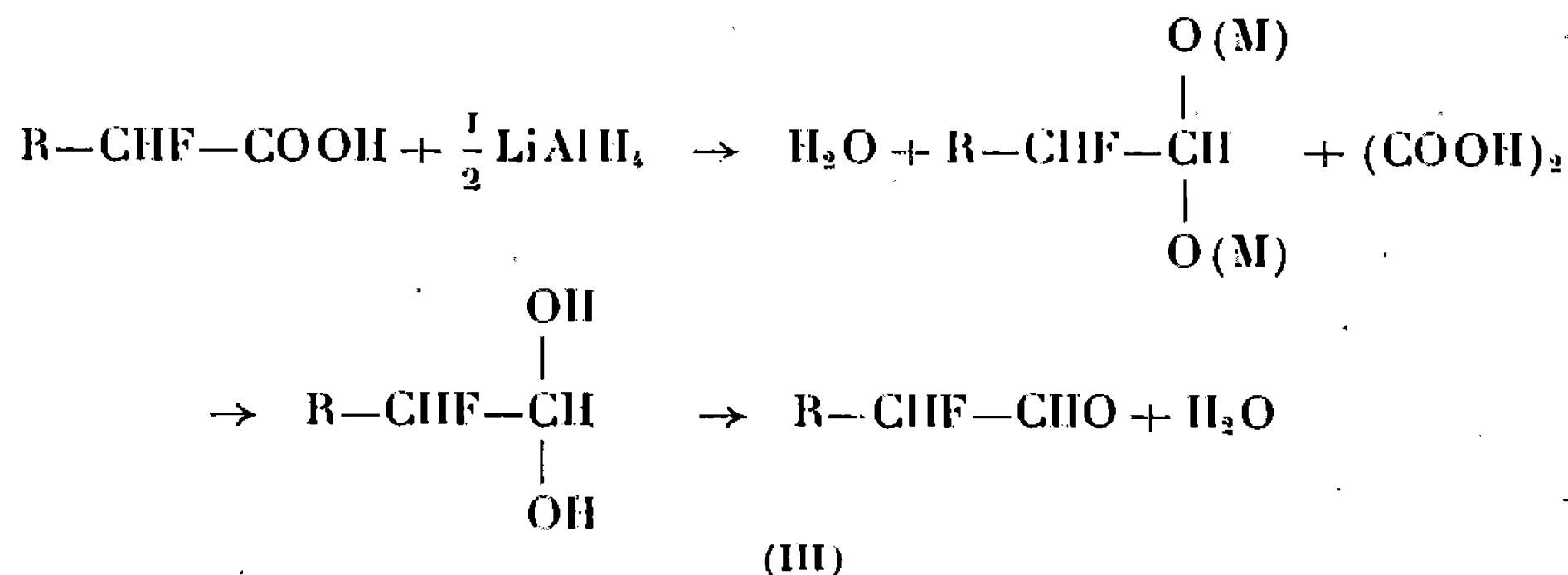
Elle consiste dans la réduction des esters ou des acides  $\alpha$ -fluorés par l'alumino-hydrure de lithium à froid (addition inverse), et la décomposition par l'acide oxalique anhydre du complexe aluminique formé.

La réduction des esters et des acides par l'alumino-hydrure de lithium conduit en général aux alcools correspondants. Mais il est connu que la réduction des esters poly- et per-fluorés fournit une grande proportion d'aldéhydes, en même temps que les alcools normalement attendus (2).

La réduction des esters  $\alpha$ -fluorés, par la nouvelle technique conduit aux hémiacétals; mais les essais effectués avec les esters n'ont permis de récupérer qu'une fraction des aldéhydes formés. Par contre, la réduction



des acides fournit les aldéhydes, hydratés par l'eau formée dans la réaction de l'acide oxalique sur le complexe aluminique. Cette molécule d'eau est éliminée par séchage de l'hydrate sur  $P_2O_5$ .



(M désignant une valence métallique, Al ou Li).

A côté de l'aldéhyde on obtient toujours une petite quantité d'alcool fluoré, et l'on récupère une partie du produit de départ.

Le tableau suivant résume, pour les esters, acides et aldéhydes  $\alpha$ -fluorés les températures d'ébullition (ou de fusion) ainsi que les rendements obtenus. Tous ces produits ont donné des analyses correctes pour C, H et F. Les deux premiers avaient été décrits (<sup>1</sup>).

	R.	$C_2H_5$ .	$C_3H_7$ .	$C_4H_9$ .	$C_5H_{11}$ .	$C_6H_5$ .
RCHF <sub>2</sub> COOEt.....	É	40-42/15	58/15	67-68/15	78-80/10	112-114/10
	Rdt	70-75	60-65	40	40	65
RCHF <sub>2</sub> COOH.....	É	88-90/16	102-104/16	115-117/16	—	F 82-83
	Rdt	95-97	97	90	—	95
RCHFCHO.....	É	92-94	103-104	121-123	48-49/20	—
	Rdt	20	25	30	20	—
D.N.P.H.....	F	109-110	84-85	70-71	56-57	122-123

En infrarouge, les esters présentent dans la région du  $C=O$  un doublet à 1740 et 1760  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande se trouve vers 1750  $\text{cm}^{-1}$  pour les acides et à 1735-1740  $\text{cm}^{-1}$  pour les aldéhydes.

*Mode opératoire.* — 1° Les esters  $\alpha$ -fluorés ont été préparés par la méthode précédemment décrite (<sup>1</sup>), modifiée ainsi : le mélange réactionnel (ester bromé + KF + acétamide) est chauffé à 100-110°, sous agitation, à la pression normale pendant 6 h. L'ester fluoré est ensuite extrait à l'éther et distillé. Cette modification de la température de réaction évite la formation d'esters  $\alpha$ -éthyléniques et rend la méthode applicable à la préparation de tous les esters fluorés, quelle que soit leur température d'ébullition.

2° Les acides  $\alpha$ -fluorés ont été obtenus par saponification des esters par la baryte dans l'eau-alcool (50/50), à la température ordinaire : dans la solution d'ester, contenant quelques gouttes de phénol-phtaléine, on ajoute la baryte par petites fractions, chaque addition de baryte étant faite après la disparition de la coloration provoquée par la précédente.



3° La réduction des acides fluorés a été effectuée de la façon suivante : dans une solution d'acide fluoré (1/2 Mole dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre) refroidie à -40°, en atmosphère d'azote, on introduit, goutte à goutte et en agitant, une solution d'alumino-hydrure de lithium (1/4 de mole pour 700 cm<sup>3</sup> d'éther). Après 3 h, on laisse la température revenir vers 0°, et l'on ajoute l'acide oxalique (1/2 Mole + 10 %).

On maintient l'agitation pendant 3 h à la température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite distillé directement à partir du réacteur. L'aldéhyde hydraté est ensuite séché sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la décالية, et redistillé.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2254.

(<sup>2</sup>) M. BRAID et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4027.

(Laboratoire de Mécanismes de Réactions, associé au C.N.R.S.,  
Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,  
24, rue Lhomond, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude stéréochimique du chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne et de quelques dérivés*. Note (\*) de Mlle MICHÈLE CAHU et MM. ROLAND AGUILERA et GÉRARD DESCOTES, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les structures stéréochimiques du chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne et de quelques dérivés obtenus par des réactions d'addition sur l'alcoxy-2 dihydro-5.6  $\alpha$ -pyranne sont déterminées essentiellement par résonance magnétique nucléaire. La stéréochimie de ces additions est précisée.

Dans le cadre d'une étude générale sur les propriétés du chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne abordée par l'un d'entre nous (<sup>1</sup>), les structures stéréochimiques de ce composé et de quelques-uns de ses dérivés ont été précisées.

1. STRUCTURE STÉRÉOCHIMIQUE DE (I) ET (II). — Obtenu par addition d'acide hypochloreux sur le dihydropyranne, le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne est constitué d'un mélange brut d'environ 40 % d'isomère *cis* (I; R = H) et de 60 % d'isomère *trans* (II; R = H) décelable par R. M. N. (spectres réalisés à 60 me; référence : T. M. S.). Ce mélange cristallise partiellement et après filtration, l'isomère *trans* est seul obtenu. En effet, le proton hydroxylique apparaît, dans le diméthylsulfoxyde, sous forme d'un doublet vers  $6,54 \cdot 10^{-6}$  ( $J = 5,4$  c/s) par couplage avec le proton anomère  $H_2$  qui se présente sous forme d'un triplet vers  $4,49 \cdot 10^{-6}$ . L'addition d'eau lourde favorise l'échange du proton hydroxylique et supprime son couplage avec le proton anomère. Le doublet du proton anomère apparaît seul vers  $4,49 \cdot 10^{-6}$  ( $J = 5,8$  c/s) puis un deuxième doublet correspondant à la formation du dérivé *cis* (I; R = H) se situe vers  $4,79 \cdot 10^{-6}$  ( $J = 2,2$  c/s). Le pourcentage de cet isomère passe de 10 % en 2 mn à 20 % en 40 mn, 23 % en 1 h, 32 % en un jour puis se stabilise vers 33 % au bout d'une quinzaine de jours. Si la constante de couplage de cet isomère *cis* demeure pour le proton anomère de 2,2 c/s, par contre, celle de l'isomère *trans* passe, durant cet équilibre d'anomérisation de 5,4 à 6,2 c/s. La variation de J dans différents solvants pour le doublet situé vers  $4,49 \cdot 10^{-6}$  permet de confirmer la structure *trans* de l'isomère (II; R = H). La forme *trans* de (II; R = H) est préférentiellement diéquatoriale dans les solvants polaires (DMSO). La constante J de  $H_2$  passe, en effet, de 5,2 dans  $CCl_4$  à 5,4 dans le diméthylsulfoxyde, 5,6 dans la pyridine et 6,2 c/s dans le diméthylsulfoxyde en milieu acide ou en présence d'eau lourde.

Par action des alcools sur le mélange (I + II; R = H), on obtient les alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyrannes *cis* (I; R =  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ) et *trans* (II; R =  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ) en proportions équivalentes. Les spectres de R. M. N.



sont identiques à ceux décrits récemment par R. U. Lemieux <sup>(2)</sup> pour les composés d'halogénoalcoxylation directe du dihydropyranne. Traités par la potasse glycolique, ces dérivés conduisent aux alcoxy-2 dihydro-5.6  $\alpha$ -pyrannes (III) souillés de traces (8 %) d'alcoxy-2 dihydro-3.6  $\alpha$ -pyrannes (IV).

2. ADDITIONS SUR (III). — L'orientation et la stéréochimie de réactions d'addition sur (III) ont été étudiées dans les cas de l'hydrohalogénéation, l'hydroxyhalogénéation et l'époxydation.

a. *Addition de HCl.* — L'addition de HCl gazeux sur (III) conduit au chloro-4 alcoxy-2 tétrahydropyranne (V). La présence d'un triplet pour le proton anomère vers  $4,80 \cdot 10^{-6}$  ( $J = 3$  c/s) et d'un multiplet pour le proton situé en 4 vers  $4,32 \cdot 10^{-6}$  confirme la position de l'halogène. La décomposition de ce multiplet permet de préciser la position axiale du proton  $H_4$  ( $J_{ax-ax} \simeq J_{ax-ax} \simeq 10$  c/s;  $J_{ax-ax} = J_{ax-ax} \simeq 5$  c/s). D'autre part, les protons du groupement méthoxy forment deux singulets en proportions de 85 % vers  $3,2 \cdot 10^{-6}$  et de 15 % vers  $3,3 \cdot 10^{-6}$ . Le groupement méthoxy se trouve donc conformément à l'effet anomère <sup>(3)</sup> préférentiellement en position axiale. La structure *trans* de (V) suppose donc une addition de l'ion chlorure du côté opposé au groupement alcoxy.

b. *Addition de HClO.* — Le mélange de chlorhydrines (VI) obtenu est directement acétylé. On peut alors isoler par chromatographie en phase vapeur préparative les acétoxy-4 chloro-3 éthoxy-2 tétrahydropyrannes (VII) et (VIII). La valeur élevée de la constante de couplage du proton anomère de (VII) confirme l'addition *trans* de l'acide hypochloreux avec les positions préférentiellement diéquatoriales de l'halogène et du groupement éthoxy. Le dérivé (VIII) présente un proton anomère plus déblindé correspondant à une position équatoriale. Enfin, le groupement acétoxy est en position équatoriale du fait de la présence d'un sextuplet situé vers  $4,72 \cdot 10^{-6}$  pour le proton  $H_1$  ( $J_{ax-ax} = J_{ax-ax} = 9$  c/s;  $J_{ax-ax} = 4,5$  c/s).

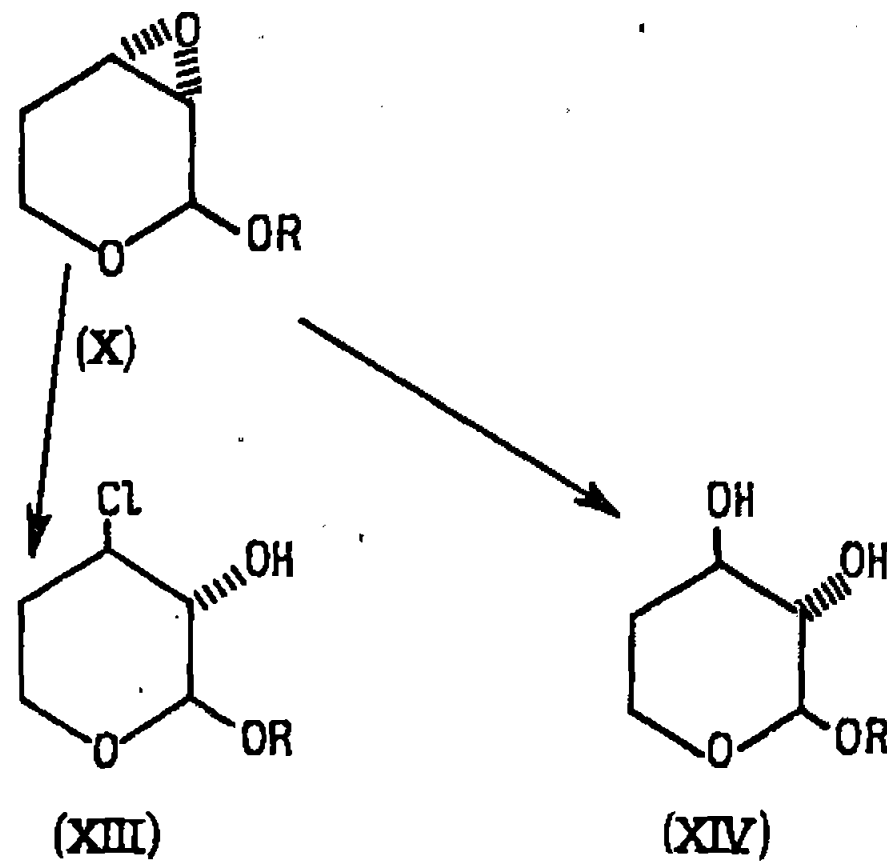
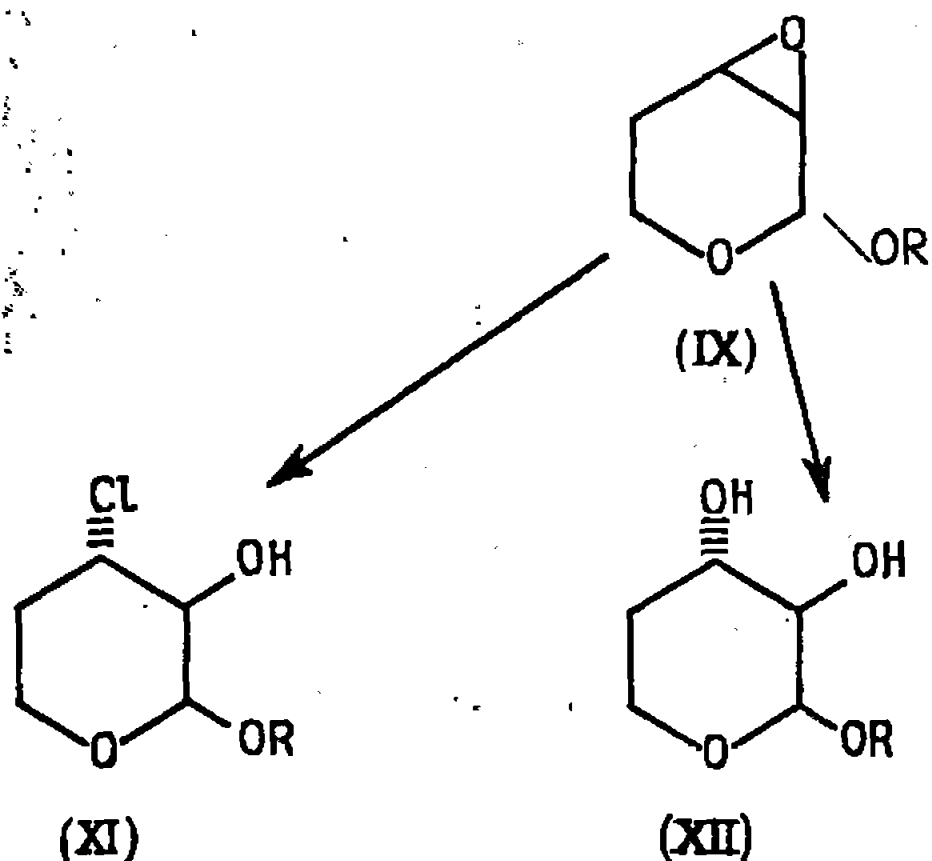
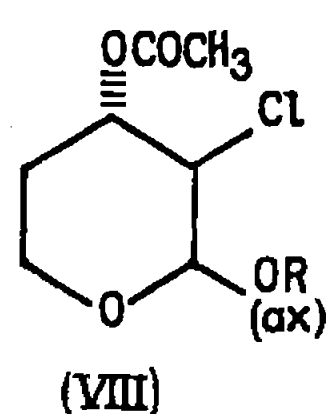
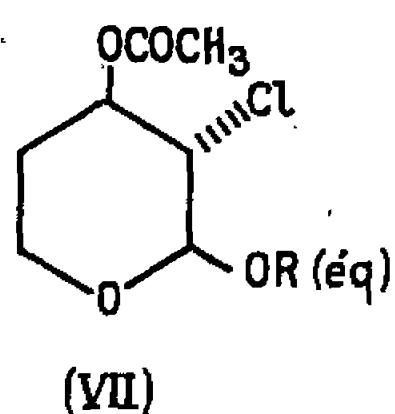
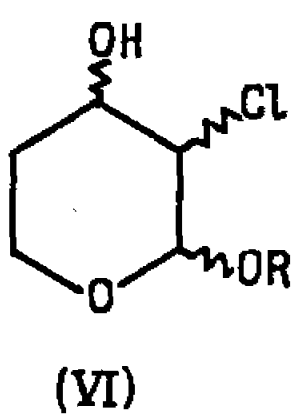
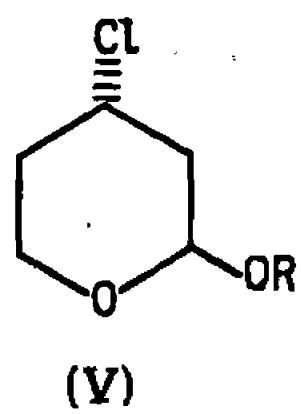
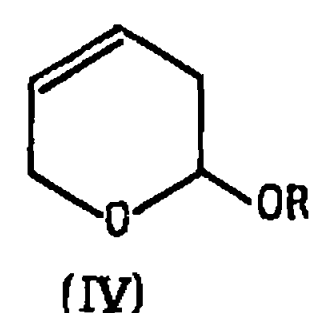
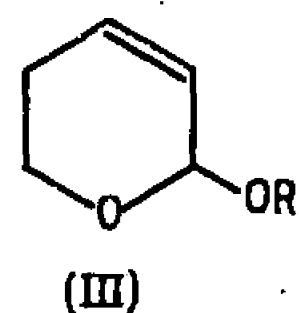
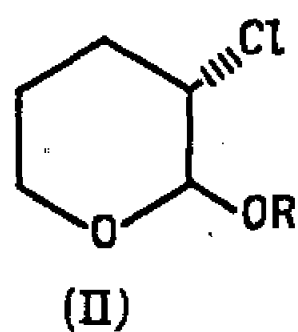
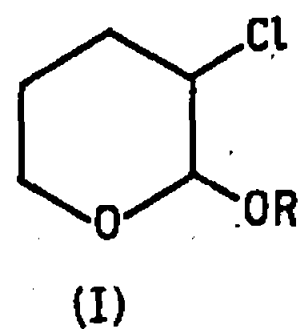
L'influence du groupement alcoxy sur l'orientation de l'attaque nucléophile est beaucoup moins marquée dans ce cas, puisqu'on obtient 55 % de (VII) et 45 % de (VIII).

c. *Époxydation.* — L'époxydation de (III) peut se faire soit par hydrolyse alcaline de (VI) soit par action des peracides. Les époxydes *cis* (IX;  $R = C_2H_5$ ) et *trans* (X;  $R = C_2H_5$ ) sont séparés par chromatographie en phase vapeur et identifiés par R. M. N. Les constantes de couplage de  $H_2$  pour le doublet situé vers  $4,95 \cdot 10^{-6}$  ( $J = 2,8$  c/s) et celui situé vers  $4,85 \cdot 10^{-6}$  ( $J \simeq 0$ ) correspondent aux composés (IX) et (X) et sont analogues à celles d'époxydes de la désosamine <sup>(1)</sup>. L'obtention de 80 % d'époxyde *trans* (X) et de 20 % d'époxyde *cis* (IX) confirme l'attaque privilégiée du peracide du côté opposé au groupement alcoxy.



TABLEAU I.

Composé.	Proton anomère H <sub>2</sub> .	Solvant.	$\delta H_2 \cdot 10^{-6}$ .	J (c/s).
(I); R = H.....	Doublet	CCl <sub>4</sub> , H <sub>+</sub>	4,90	2,2
(I); R = CH <sub>3</sub> .....	»	CCl <sub>4</sub>	4,40	4
(I); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	»	4,50	3,8
(II); R = H.....	»	CCl <sub>4</sub> , H <sub>+</sub>	4,60	5
(II); R = CH <sub>3</sub> .....	»	CCl <sub>4</sub>	4,60	2,25
(II); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	»	4,67	2,5
(III); R = CH <sub>3</sub> .....	Singlet	»	4,67	
(IV); R = CH <sub>3</sub> .....	Triplet	»	4,67	3,8
(V); R = CH <sub>3</sub> .....	»	»	4,55	3
(V); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	Pur	4,80	3
(VII); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Doublet	Pyridine	4,20	7
(VIII); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	»	4,70	3,2
(IX); R = CH <sub>3</sub> .....	»	CCl <sub>4</sub>	4,95	2,8
(IX); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	Pur	4,76	2,9
(X); R = CH <sub>3</sub> .....	Singlet	CCl <sub>4</sub>	4,85	
(X); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	Pur	4,70	
(XI); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	Doublet	CCl <sub>4</sub>	4,80	3,3
(XII); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	»	4,66	3,1
(XIII); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	»	4,09	7
(XIV); R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	»	Pyridine	4,50	7





Cette gêne stérique du groupement alcoxy est à nouveau constatée dans l'hydrolyse de ces époxydes qui ont une conformation analogue à celle de (III). L'hydrolyse par HCl de (IX) donne surtout la chlorhydrine (XI) alors que l'époxyde *trans* (X) conduit dans les mêmes conditions au glycol (XIV) plutôt qu'au dérivé (XIII) obtenu en faible proportion. La gêne stérique de l'attaque de l'ion chlorure, constatée en série cyclanique (\*), se retrouve aussi bien pour (III) que pour (X) si le groupement alcoxy se trouve dans la même position d'attaque que l'agent nucléophile.

Les structures des différents composés obtenus sont confirmées par R. M. N. (tableau I).

Les constantes physiques de ces composés seront décrites dans un Mémoire ultérieur.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(1) G. DESCOTES et J. CL. SOULA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2636.

(2) R. U. LEMIEUX et B. FRASER-REID, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1460.

(3) P. DE MAYO, *Molecular Rearrangements*, Interscience, II, 1963, p. 735.

(4) H. NEWMAN, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1461.

(5) J. A. FRANKS, JR. BERNARDINE TOLBERT, R. STEYN et H. Z. SABLE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1440.

(Laboratoire de Chimie organique, E.S.C.I.L.,  
93, rue Pasteur, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions de monoacétates d'hydroxyméthyl-phénols*. Note (\*) de M. MICHEL WAKSELMAN, présentée par M. Georges Champetier.

L'acétate de l'hydroxyméthyl-2 diméthyl-4.6 phénol (VI) se transpose en milieu acide ou alcalin en acétoxyméthyl-2 diméthyl-4.6 phénol (IV). Son homologue non méthylé (IX) est encore moins stable; en essayant de le préparer par hydrolyse de l'acétate du bromométhyl-2 phénol (VIII) on obtient directement l'acétoxyméthyl-2 phénol de transposition (X). Des isomérisations analogues ont été observées dans la méthanolyse de trifluoracétoxyméthyl-2 phénols correspondants.

Helferich [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] a démontré que le benzoate de l'hydroxyméthyl-2 phénol s'isomérisait en benzoate de l'alcool hydroxy-2 benzylique, sous l'influence d'une trace de base. Vilkas et Lederer (<sup>3</sup>) ont proposé une isomérisation en sens inverse d'esters phosphoriques analogues, dans un mécanisme hypothétique de phosphorylation oxydative. Les phosphates d'alcools hydroxy-2 (ou 4) benzyliques étant très labiles (<sup>4</sup>), nous avons entrepris d'étudier la transposition des acétates correspondants.

Nous avons préparé les deux monoacétates de l'hydroxyméthyl-2 diméthyl-4.6 phénol (I) afin d'examiner leur isomérisation en fonction de l'acidité du milieu.

L'acétate benzylique (IV) a été obtenu par réaction du chlorométhyl-2 diméthyl-4.6 phénol (II) (<sup>5</sup>) avec le mélange acétate de sodium-acide acétique, selon une technique classique dans la chimie des méthylène-quinones du type (III), avec un rendement de 90 % [F 50-51°, I. R.<sub>CCL<sub>4</sub></sub>  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1707 cm<sup>-1</sup>, R. M. N.<sub>CDCl<sub>3</sub></sub> : CH<sub>2</sub> à 5,03.10<sup>-6</sup>].

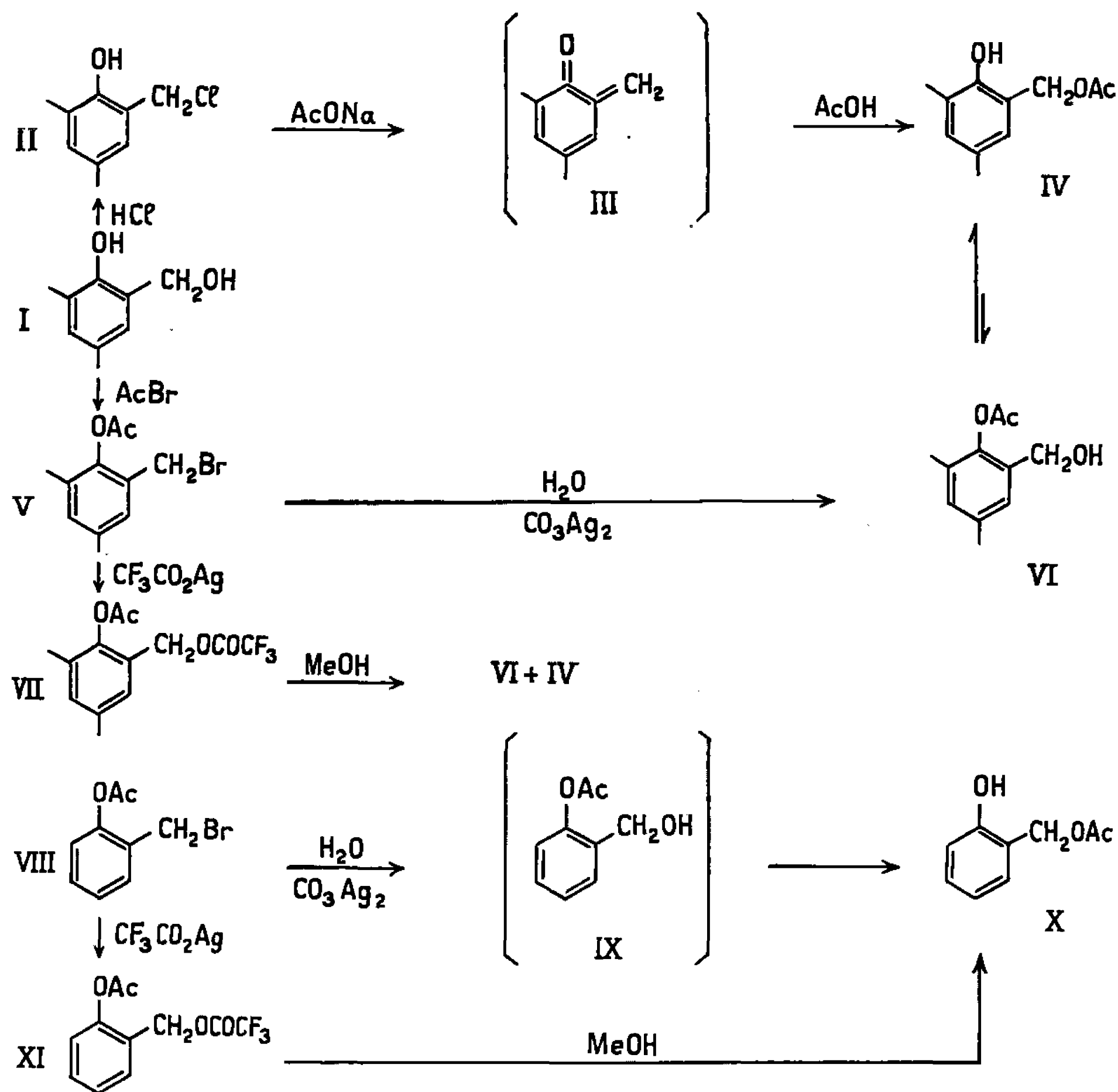
Pour préparer l'acétate phénolique (VI) de l'hydroxyméthyl-2 diméthyl-4.6 phénol [F 68-69°, I. R.<sub>CCL<sub>4</sub></sub>  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1745 cm<sup>-1</sup>, R. M. N.<sub>CDCl<sub>3</sub></sub> : CH<sub>2</sub> 4,45.10<sup>-6</sup>], nous avons traité l'acétate du bromométhyl-2 diméthyl-4.6 phénol (V) (<sup>6</sup>) par le carbonate d'argent en milieu acétone-eau. Cette méthode avait été employée par Helferich pour préparer le benzoate de l'hydroxyméthyl-2 phénol (<sup>2</sup>). L'acétate phénolique (VI) (5.10<sup>-4</sup> mole) dissous dans 5 ml de potasse méthanolique 10<sup>-3</sup> N et laissé 12 h à la température ambiante, s'isomérisait quantitativement en acétate benzylique (IV).

En milieu acide, nous avons observé une migration analogue, et dans le même sens, du groupement acétate. L'acétate (VI) abandonné 12 h dans une solution benzénique d'acide chlorhydrique sec 10<sup>-3</sup> N, s'isomérisait partiellement.

On constate par R. M. N. que le produit obtenu est un mélange de trois quarts de produit de départ et d'un quart d'acétate benzylique (IV). En présence d'acide chlorhydrique 10<sup>-2</sup> N dans le chloroforme, cette isomérisation est rapide et presque totale en une demi-heure.



Une transposition de ce genre avait été postulée par Miller, Fields et Reynolds (<sup>7</sup>), dans la méthanolyse du diacétate de la ditrifluoracétoxyméthyl-2.5 hydroquinone. Nous avons vérifié qu'il en était de même dans le cas des acétates d'hydroxyméthyl-2 phénols. L'acétate du trifluoracétoxyméthyl-2 diméthyl-4.6 phénol (VII) [F 35,5-37°, Rdt 65 %,



I.  $R_{\text{CCL}_4}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  1780 et 1760  $\text{cm}^{-1}$ ,  $R. M. N_{\text{CDCl}_3}$  :  $\text{CH}_2$  à  $5,25 \cdot 10^{-6}$ ) a été préparé par réaction du trifluoracétate d'argent sur le bromure (V). En laissant pendant 12 h 0,1 g de (VII) dans 10 ml de méthanol, il se forme un mélange composé d'un tiers d'acétate phénolique (VI) et de deux tiers d'acétate benzylique (IV). Cette transposition est vraisemblablement autocatalysée par l'acide trifluoracétique libéré.

Dans la série du saligénol, l'acétate phénolique (IX) de l'hydroxyméthyl-2 phénol est moins stable que le benzoate et que son homologue diméthylé (VI). Nous n'avons pas pu le préparer en traitant à froid le saligénate de potassium par un équivalent d'anhydride acétique, selon la technique de Hart et Hirschfelder [(<sup>8</sup>), (<sup>13</sup>)]. Il n'a pas été possible de







ce genre ont été invoqués par Helferich <sup>(1)</sup> dans l'isomérisation des benzoates, par Miller <sup>(7)</sup> dans celle de diacétates d'hydroquinone, par Boschan et Winstein <sup>(10)</sup> dans la réaction des hydracides avec les diacétates de glycols 1,2 et par Bartok et coll. <sup>(11)</sup> dans l'action du chlorure d'acétyl sur les glycols 1-3. Nous pensons qu'ils interviennent également dans la réaction des halogénures d'acétyl avec les hydroxyméthyl-phénols [<sup>(6)</sup>, <sup>(12)</sup>].

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(1) B. HELFERICH et H. LIESEN, *Ber.*, 83, 1950, p. 567.

(2) B. HELFERICH et H. MULLER VON BLUMENCRON, *Ber.*, 86, 1953, p. 1058.

(3) M. VILKAS et E. LEDERER, *Experientia*, 18, 1962, p. 546 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2505.

(4) M. VILKAS, M. WAKSELMAN et G. DECODTS, *Colloque du C. N. R. S. sur les composés organiques du phosphore*, Toulouse, 1965.

(5) M. WAKSELMAN et M. VILKAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1526.

(6) M. WAKSELMAN et M. VILKAS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4292.

(7) J. B. MILLER, D. L. FIELDS et D. D. REYNOLDS, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 247.

(8) M. C. HART et A. D. HIRSCHFELDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1688.

(9) R. GRICE et L. N. OWEN, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1947.

(10) R. BOSCHAN et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4921.

(11) M. BARTOK, B. KOZMA et J. APJOK, *Iz. Ak. Nauk S. S. S. R.*, 12, 1964, p. 2197 (traduction anglaise, p. 2089).

(12) Une étude de cette réaction par résonance magnétique nucléaire est en cours.

(13) Ces auteurs pensaient également avoir obtenu ce monoacétate (IX) en chauffant à reflux le saligénate de potassium dans un excès d'anhydride acétique. Grice et Owen <sup>(9)</sup> ont montré qu'il s'agissait en fait du diacétate.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,  
24, rue Lhomond, Paris, 5<sup>e</sup>.)



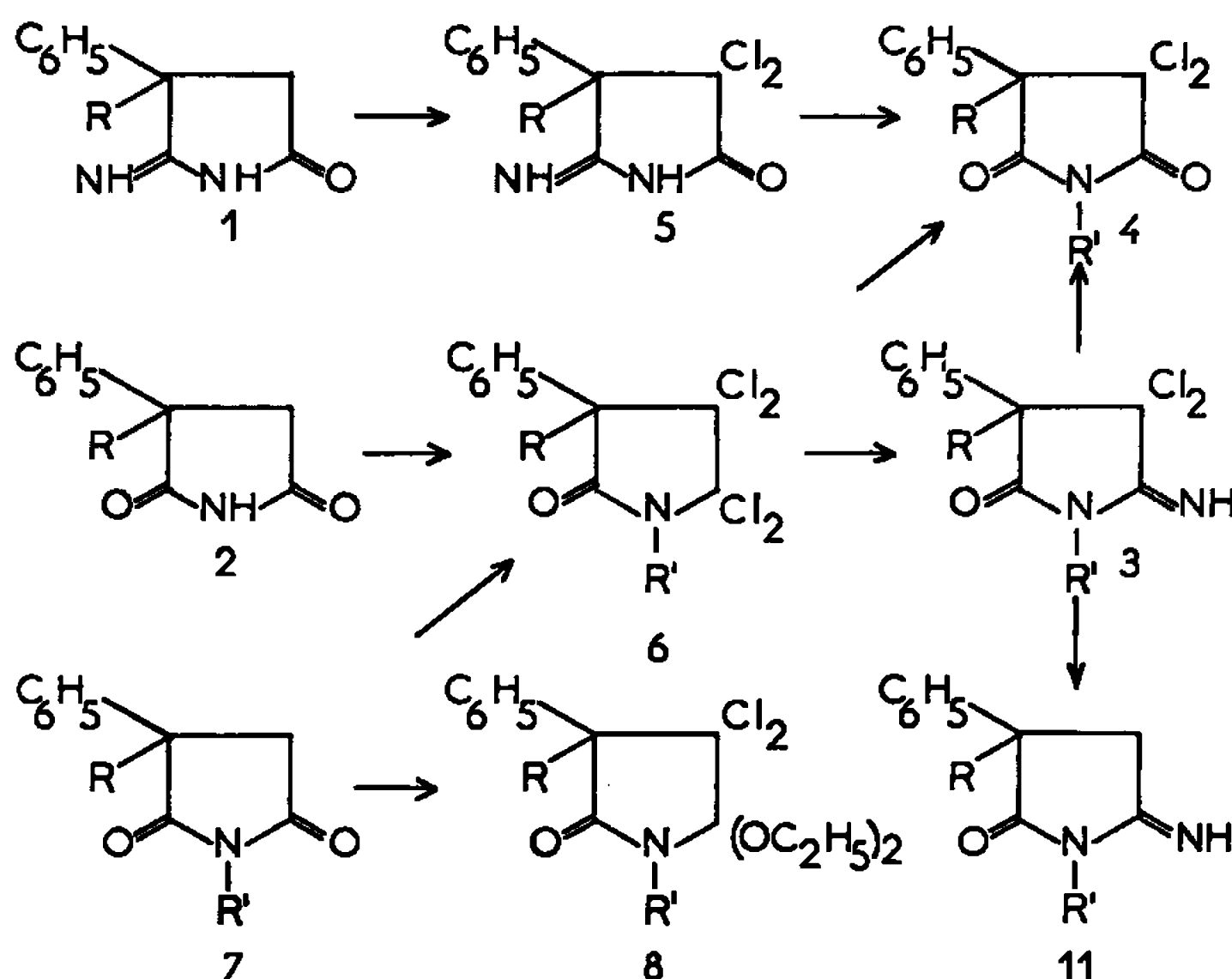
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action du pentachlorure de phosphore sur quelques succinimides dissymétriquement substitués*. Note (\*) de MM. **ANDRÉ FOUCAUD** et **PAUL PLUSQUELLEC**, présentée par M. Georges Champetier.

Traités par le pentachlorure de phosphore, les succinimides  $\alpha, \alpha$ -disubstitués donnent des chlorures qui, après hydrolyse, conduisent aux succinimides  $\alpha, \alpha$ -dichlorés; traités par l'ammoniac, on obtient les imino-5 dichloro-4.4 pyrrolidinones-2 disubstituées en 3. Les chlorures des imides N-phénylés sont moins réactifs. Les succinimides  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -trisubstitués peuvent aussi être chlorés et deux diastéréoisomère sont éventuellement isolés.

Peu d'imino-pyrrolidinones disubstituées ont encore fait l'objet d'une étude physicochimique. Seuls, les composés 1 dont le groupement imine se trouve du côté de la disubstitution, ont été préparés [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>4</sup>)]. Leurs isomères 11 ou les dérivés substitués sur l'azote ne sont pas connus. Ceci nous a conduits à rechercher une méthode de préparation permettant d'obtenir certains de ces composés.

Dans ce but, nous avons traité les succinimides disubstitués 2 par le pentachlorure de phosphore puis l'ammoniac, et nous avons isolé aisément des imino-pyrrolidinones dichlorées auxquelles nous attribuons la formule (3,  $R' = H$ ) (tableau I). Nous avons prouvé cette structure en réalisant la synthèse des isomères 5. En effet, par action du pentachlorure de phosphore puis hydrolyse, les imino-pyrrolidinones 1 de structure connue donnent des dichloro-3.3 imino-5 pyrrolidinones-2 (5) différentes des imino-pyrrolidinones (3,  $R' = H$ ) correspondantes.

La réduction des composés 3 en 11 par le zinc en milieu acétique est possible, mais les imino-pyrrolidinones 11, qui s'hydrolysent plus rapidement en succinimides que leurs isomères 1, n'ont pu être obtenues à l'état pur.



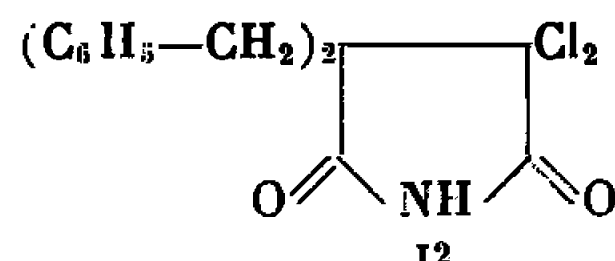
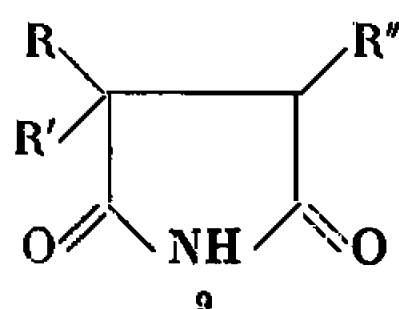


Comme les iminopyrrolidinones 1, les composés 3 ou 5 présentent des propriétés amphotères. Hydrolysés en milieu acide, ils conduisent aux succinimides dichlorés (4,  $R' = H$ ) (tableau I).

TABLEAU I.

R.....	$C_6H_5$	$CH_3$	$C_2H_5$	$C_6H_5-CH_2$
<i>Composés :</i>				
(3, $R' = H$ ).....	$C_{16}H_{12}N_2Cl_2O$	$C_{11}H_{10}N_2Cl_2O$	$C_{12}H_{12}N_2Cl_2O$	$C_{17}H_{14}N_2Cl_2O$
F ( $^{\circ}C$ ).....	290-291	265-266	255-256	240-241
Rdt (%).....	70	70	60	60
5.....	$C_{16}H_{12}N_2Cl_2O$	$C_{11}H_{10}N_2Cl_2O$	$C_{12}H_{12}N_2Cl_2O$	—
F ( $^{\circ}C$ ).....	295-296	290-292	295	—
Rdt (%).....	60	40	50	—
(4, $R' = H$ ).....	$C_{16}H_{11}NCl_2O_2$	$C_{11}H_9NCl_2O_2$	$C_{12}H_{11}NCl_2O_2$	$C_{17}H_{13}NCl_2O_2$
F ( $^{\circ}C$ ).....	125-126	167-168	165-166	154-155
pK.....	5,64	5,83	5,94	6,55
Rdt (%).....	80	80	75	80

Il n'a pas été possible d'isoler d'iminopyrrolidinone chlorée en partant de l' $\alpha$ ,  $\alpha$ -dibenzylsuccinimide. Seul l'imide dichloré correspondant 12,  $C_{18}H_{15}NO_2Cl_2$ , F 145-146 $^{\circ}$  a été obtenu (Rdt 45 %).



On est ainsi conduit à admettre, comme il a déjà été proposé pour l' $\alpha$ ,  $\alpha$ -diméthyl N-phénylsuccinimide (<sup>5</sup>), la formation du chlorure 6, dont deux atomes de chlore, particulièrement mobiles, sont déplacés soit par action de l'ammoniac, soit par action de l'eau à froid, avec formation dans ce dernier cas, des succinimides dichlorés 4. C'est donc le carbonyle placé en  $\alpha$  du groupement méthylène qui est attaqué par  $PCl_5$ .

Comme pour les succinimides non substitués sur l'azote, l'action de  $PCl_5$  sur les succinimides N-substitués 7 donne les dichlorures 6 ( $R' = CH_3$  ou  $C_6H_5$ ) qui paraissent moins réactifs que leurs homologues (6,  $R' = H$ ). En particulier, ils ne réagissent pas sur l'ammoniac à froid. L'un de ces chlorures (6,  $R = R' = C_6H_5$ ),  $C_{22}H_{15}NOCl_4$ , F 218-219 $^{\circ}$  est suffisamment stable pour être isolé. On peut cependant hydrolyser ces chlorures en succinimides chlorés 4 (tableau II). L'action prolongée de l'éthanol sur le chlorure (6,  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ) donne le diéthoxy-5.5 dichloro-4.4 pyrrolidinone-2 (8,  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ),  $C_{21}H_{23}NO_3Cl_2$ , F 108-109 $^{\circ}$ .



TABLEAU II.  
Succinimides 4.

R.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R'.....	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
F (°C)....	68-69	122-123	140-141	118-119	115-116

La chloration des succinimides trisubstitués 9 conduit, après hydrolyse, aux succinimides chlorés 10 correspondants. Lorsque R et R' diffèrent, les deux diastéréoisomères 10 sont séparés par cristallisations fractionnées (tableau III). Si R'' représente le groupement nitrile, l'introduction d'un atome de chlore n'est plus possible avec PCl<sub>5</sub>. On obtient seulement des produits polymérisés. Cependant, la bromo-3 cyano-3 phényl-4 éthyl-4 pyrrolidinedione-2.5 (13), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br, F 159-160°, est préparée par action du brome en solution acétique, sur l'imide (9, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CN). Un seul diastéréoisomère est isolé.

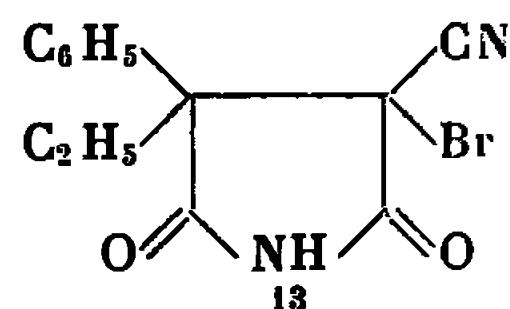
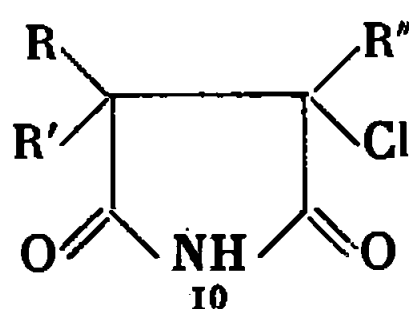
TABLEAU III.  
Succinimides 10.

R.....	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R'.....	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R''.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>
	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> Cl	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> Cl	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> Cl
F (°C).....	92-93	87-88	188    142-143
Rdt (%).....	40	45	80    5
pKa.....	8,02 (*)	7,66 (**)	-    -

(\*) Éthanol à 20 %.

(\*\*) Imide non halogéné correspondant : pK 9,54.

Les spectres infrarouges des imides 4 ou 10, en solution dans le tétrachlorure de carbone, présentent deux bandes, l'une moyenne vers 1800 cm<sup>-1</sup>, l'autre intense, vers 1750 cm<sup>-1</sup>. Ces deux bandes sont moins écartées que dans le cas des succinimides 2 correspondants (<sup>6</sup>). Les constantes d'ionisation sont mesurées en solution aqueuse à 4 % d'éthanol, pour les composés (4, R' = H). Les pK observés (tableau I) sont inférieurs de 2,5 à 3 unités à ceux des imides 2 (<sup>7</sup>). L'introduction d'un ou de deux atomes de chlore se traduit par un effet de même amplitude.



Les spectres infrarouges des iminopyrrolidinones isomères 3 et 5 (suspension solide) présentent les trois bandes caractéristiques (<sup>4</sup>) :  $\nu_{C=O}$  vers 1730 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=N}$  et  $\delta_{N-H}$  vers 1660 et 1550 cm<sup>-1</sup>.



Nous avons ainsi montré les possibilités de préparation d'iminopyrrolidinones chlorées dissymétriquement substituées. Nous poursuivons actuellement ce travail par l'étude de la préparation d'alcoyl ou d'aryliminopyrrolidinones chlorées.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2120.

(<sup>2</sup>) A. FOUCAUD et H. PERSON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1941.

(<sup>3</sup>) A. FOUCAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 123.

(<sup>4</sup>) A. FOUCAUD et H. PERSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 995.

(<sup>5</sup>) R. ANSCHUTZ et G. SCHROETER, *Ann.* 295, 1897, p. 67.

(<sup>6</sup>) C. FAYAT et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4018.

(<sup>7</sup>) A. FOUCAUD, H. PERSON et M. DUCLOS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2552.

(Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,  
Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



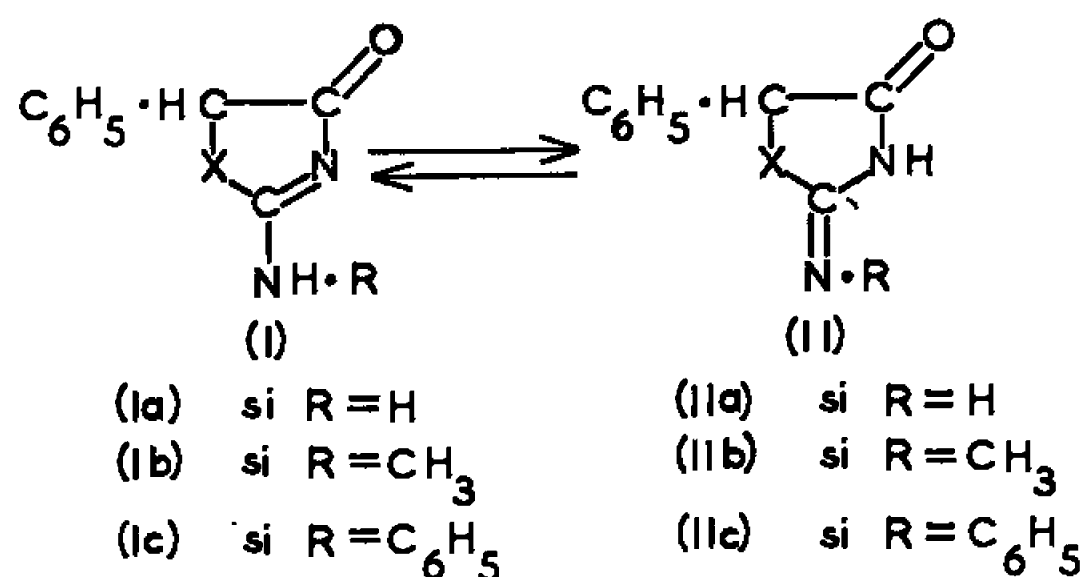
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phényl-5 phénylamino-2 sélénazolinone-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 phénylimino-2 sélénazolidinone-4*. Note (\*) de MM. JACQUES MENIN, JEAN-FRANÇOIS GIUDICELLI et HENRY NAJER, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison du spectre ultraviolet de la phényl-5 phénylamino-2 sélénazolinone-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 phénylimino-2 sélénazolidinone-4 (I c)  $\rightleftharpoons$  (II c) (X = Se), à ceux des composés modèles : phényl-5 phénylméthylamino-2 sélénazolinone-4 (III), d'une part et phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 sélénazolidinone-4 (IV), d'autre part, laisse présumer que dans l'équilibre tautomère (I c)  $\rightleftharpoons$  (II c) (X = Se) la forme imino (II c) prédomine.

Dans une précédente Note <sup>(1)</sup> nous avons montré que, dans les équilibres tautomères (I a)  $\rightleftharpoons$  (II a) (X = Se) et (I b)  $\rightleftharpoons$  (II b) (X = Se), la forme amino (I) prédomine.

Il a été établi, d'autre part [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>], que dans les équilibres tautomères (I)  $\rightleftharpoons$  (II), dans lesquels X = O ou S, la forme amino (I) est prépondérante lorsque R est un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle, et que, par contre, la forme imino (II) est prédominante si R est un radical phényle.

Dans la présente Note nous étudions la tautomérie phényl-5 phénylamino-2 sélénazolinone-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 phénylimino-2 sélénazolidinone-4 (I c)  $\rightleftharpoons$  (II c) (X = Se).



Dans ce but nous avons synthétisé, en condensant l' $\alpha$ -phényl  $\alpha$ -chloro-acétate d'éthyle avec la sélénourée correspondante au sein de l'alcool bouillant en présence d'acétate de sodium, d'une part le composé (I c)  $\rightleftharpoons$  (II c) (X = Se), d'autre part, les deux composés modèles de structure irréfutable : la phényl-5 phénylméthylamino-2 sélénazolinone-4 (III), et la phényl-5 phénylimino-2 méthyl-3 sélénazolidinone-4 (IV).

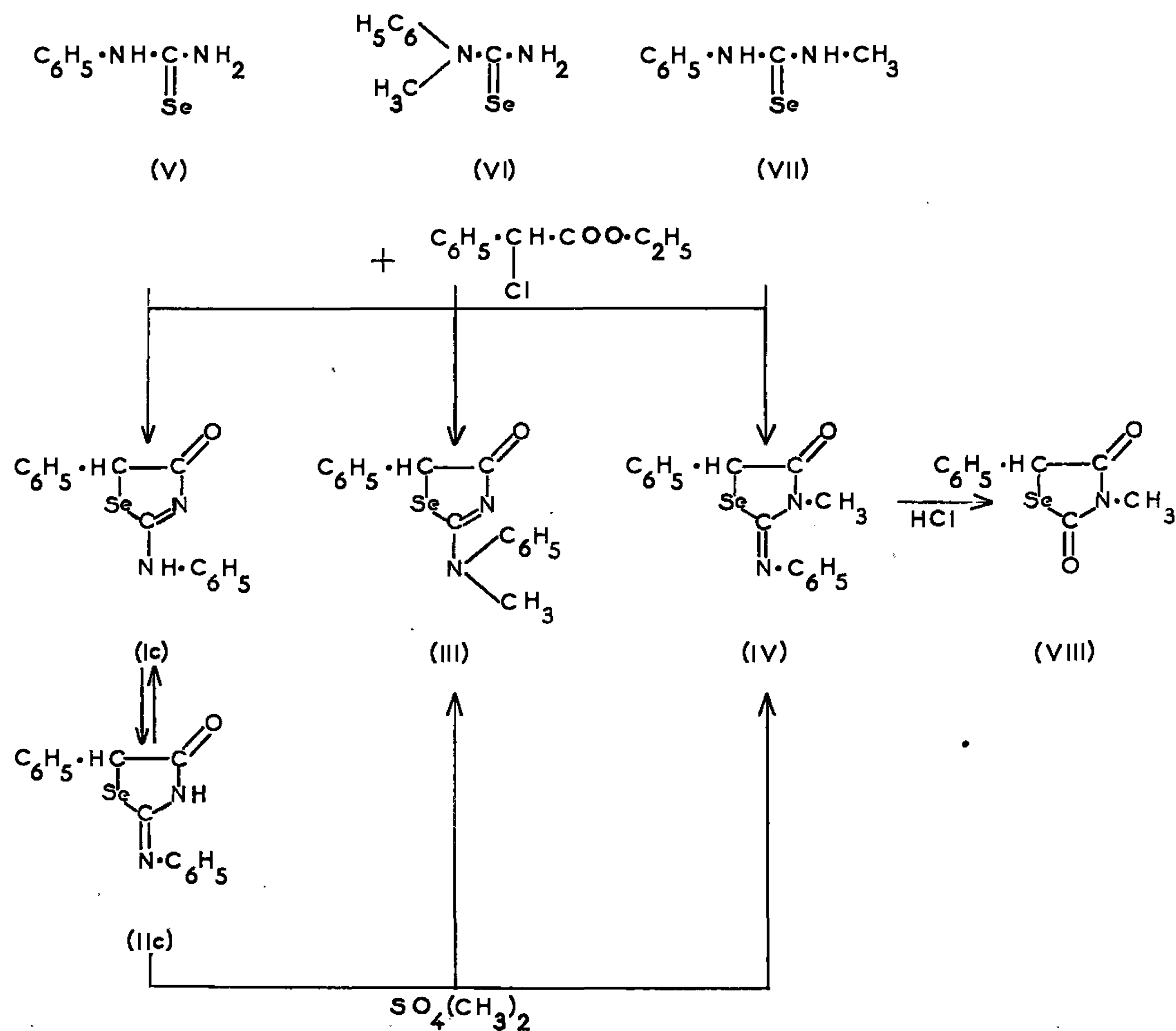
Ainsi nous avons préparé le composé (I c)  $\rightleftharpoons$  (II c) (X = Se) (F 176°; analyse : C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OSe, calculé %, C 57,14; H 3,81; N 8,89; trouvé %, C 56,95; H 3,75; N 8,92) à partir de la phénylsélénourée (V), elle-même préparée par la méthode de Bulka et Ahlers <sup>(5)</sup> (F 191-192°, F litt. 182°; analyse : C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Se, calculé %, C 42,21; H 4,02; trouvé %, C 42,17; H 4,01)



en faisant réagir de l'ammoniac sur l'isosélénocyanate de phényle <sup>(6)</sup> au sein de l'alcool.

De même, nous avons obtenu la phényl-5 phénylméthylamino-2 sélénazolinone-4 (III) (F 134-135°; analyse : C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OSe, calculé %, C 58,36; H 4,25; N 8,51; trouvé %, C 58,33; H 4,24; N 8,58) à partir de la N-phényl N-méthyl sélénourée (VI) (F 148°; analyse : C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Se, calculé %, C 45,07; H 4,69; trouvé %, C 45,04; H 4,81) elle-même préparée en faisant passer un courant d'hydrogène sélénié dans une solution hydroalcoolique ammoniacale de phénylméthylcyanamide <sup>(7)</sup>.

Enfin, à partir de la N-phényl N'-méthyl sélénourée (VII) (F 115-116°, F litt. 111°) <sup>(8)</sup>, préparée en faisant agir l'isosélénocyanate de phényle <sup>(6)</sup> sur une solution alcoolique de méthylamine, nous avons isolé la phényl-5

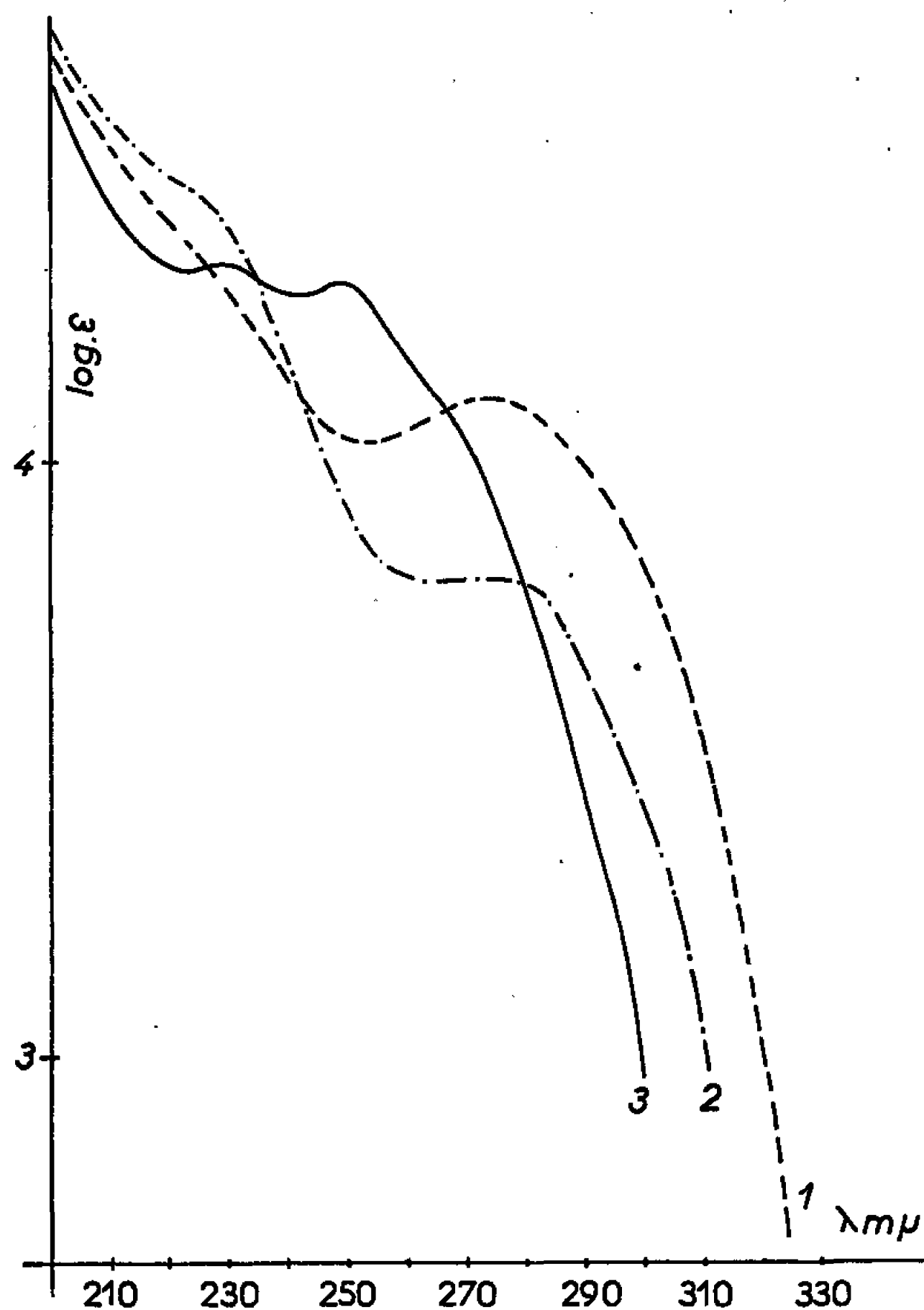


méthyl-3 phénylimino-2 sélénazolidinone-4 (IV) (F 98-100°; analyse : C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OSe, calculé %, C 58,36; H 4,25; N 8,51; trouvé %, C 58,32; H 4,28; N 8,55), dont nous avons établi la structure d'une façon certaine, en hydrolysant le composé, par chauffage dans l'acide chlorhydrique 1 : 1, en phényl-5 méthyl-3 sélénazolidine dione-2.4 (VIII) <sup>(1)</sup>, avec un rendement de 90 %.



En méthylant le composé  $(Ic) \rightleftharpoons (IIc)$  ( $X = Se$ ) par le sulfate de diméthyle en milieu alcalin, on isole 16 % de composé (IV) et 5 % de composé (III).

La mesure des  $pK_a$  (") effectuée sur les trois composés :  $(Ic) \rightleftharpoons (IIc)$  ( $X = Se$ ) ( $pK_a$  0,77), (III) ( $pK_a$  0,66) et (IV) ( $pK_a$  0,38) ne permet pas, étant donné le trop faible écart entre les valeurs de  $pK_a$  des deux composés modèles (III) et (IV), de se prononcer quant à la prédominance de l'une des deux formes dans l'équilibre tautomère  $(Ic) \rightleftharpoons (IIc)$  ( $X = Se$ ).



Spectres ultraviolets.

- 1 : phényl-5 phénylimino-2 sélénazolidinone-4 (II c).
- . — . — . — . 2 : phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 sélénazolidinone-4 (IV).
- 3 : phényl-5 phénylméthylamino-2 sélénazolinone-4 (III).

De même, l'examen des spectres infrarouges n'apporte aucune indication.

Seule la comparaison du maximum d'absorption dans l'ultraviolet (<sup>10</sup>) du composé  $(Ic) \rightleftharpoons (IIc)$  ( $X = Se$ ) ( $\lambda_{max} = 273 m\mu$ ,  $\epsilon = 13\ 000$ ), à ceux des substances modèles (III) ( $\lambda_{max} = 228 m\mu$ ,  $\epsilon = 21\ 800$  et  $\lambda_{max} = 246 m\mu$ ,  $\epsilon = 19\ 900$ ) et (IV) ( $\lambda_{max} = 273 m\mu$ ,  $\epsilon = 6\ 500$ ), laisse présumer que dans l'équilibre tautomère phényl-5 phénylamino-2 sélénazolinone-4  $\rightleftharpoons$  phényl-5 phénylimino-2 sélénazolidinone-4, la forme imino (II) prédomine, ce qui indique l'importance de la conjugaison avec le groupement phényle.



L'effet hypochrome qu'on observe en comparant l'intensité du  $\lambda_{\max}$  du composé (Ic)  $\rightleftharpoons$  (IIc) ( $X = \text{Se}$ ) à celle du  $\lambda_{\max}$  du composé (IV), a été précédemment [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)] observé pour leurs isostères oxygénés ou soufrés.

Compte tenu de nos constatations précédentes [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)] et de celles rapportées ici, on peut conclure que la forme prédominante dans les équilibres prototropiques (I)  $\rightleftharpoons$  (II) n'est pas influencée par la nature de l'atome X, celui-ci pouvant être un atome d'oxygène, de soufre ou de sélénium, mais dépend par contre de la nature de R. Si ce radical représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle, la forme amino (I) prédomine; s'il représente un reste phényle, la forme imino (II) est prépondérante.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) J. F. GIUDICELLI, J. MENIN et H. NAJER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 285.

(<sup>2</sup>) H. NAJER, R. GIUDICELLI, J. MENIN et J. LOISEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2173.

(<sup>3</sup>) C. F. HOWELL, N. Q. QUINONES et R. A. HARDY, *J. Org. chem.*, 27, 1962, p. 1686.

(<sup>4</sup>) H. NAJER, R. GIUDICELLI, C. MOREL et J. MENIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.

(<sup>5</sup>) E. BULKA et K. D. AHLERS, *Z. Chem.*, 3, (10), 1963, p. 387.

(<sup>6</sup>) K. A. JENSEN et E. FREDERICKSEN, *Z. anorg. allgem. chem.*, 230, 1936, p. 32.

(<sup>7</sup>) O. WALLACH, *Chem. Ber.*, 32, 1899, p. 1872.

(<sup>8</sup>) C. HASAN et R. F. HUNTER, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1762.

(<sup>9</sup>) Les mesures de pKa ont été effectuées dans l'échelle d'acidité d'Hammett sur un spectrophotomètre Beckmann DK 2A à double faisceau, à la concentration de  $2 \cdot 10^{-5}$  M. Les solutions ont été préparées en diluant une solution éthanolique mère, de concentration  $2 \cdot 10^{-3}$  M, par une solution aqueuse d'acide sulfurique de valeur  $H_0$  connue (voir M. A. PAUL et F. A. LONG, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 12).

(<sup>10</sup>) Les spectres ultraviolets ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann DK 2 A, dans des cellules en quartz de 0,1 cm d'épaisseur à la concentration, dans l'alcool, de  $2 \cdot 10^{-4}$  M.

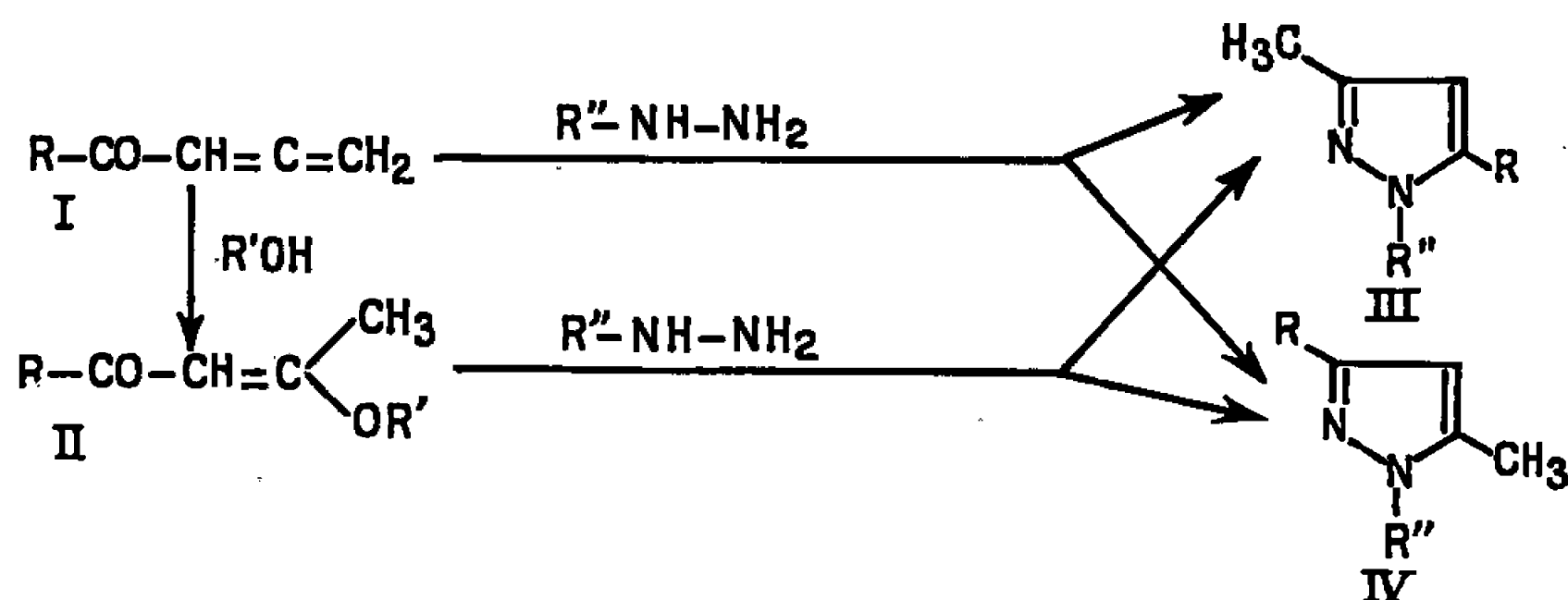
(H. N., 44, avenue de New-York, Paris, 16<sup>e</sup>).



CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des hydrazines substituées sur les cétones alléniques et sur les  $\beta$ -alcoxyvinylcétones.* Note (\*) de MM. MARCEL BERTRAND, JOSÉ ELGUERO, ROBERT JACQUIER et JACQUES LE GRAS, transmise par M. Max Mousseron.

La résonance magnétique nucléaire permet d'identifier les pyrazoles N-substitués obtenus par action de la tosylhydrazine et de la dinitro-2.4 phénylhydrazine sur les cétones alléniques et les  $\beta$ -alcoxyvinylcétones  $R-CO-CH=C(OR')-CH_3$ . Ces dernières conduisent à l'isomère méthyl-3 pur.

A partir des cétones alléniques I ou de leurs produits d'addition, les  $\beta$ -alcoxyvinylcétones II <sup>(1)</sup>, l'action des hydrazines substituées peut conduire à deux pyrazoles isomères III et IV :



selon que la réaction commence par le NH ou par le  $NH_2$  et qu'elle entraîne une addition 1,2 ou 1,4 <sup>(2)</sup>.

Nous avons effectué la réaction avec la tosylhydrazine en milieu méthanolique <sup>(3)</sup> et avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine (DNPH) en milieu phosphorique <sup>(4)</sup> et obtenu, avec la première uniquement l'isomère III (IX, X, XI); avec la DNPH, si les  $\beta$ -alcoxyvinylcétones II donnent aussi les pyrazoles III (XII, XIII, XIV), les cétones alléniques I conduisent à III (XII) si  $R = C_2H_5$ , à un mélange de 60 % de III (XIII) et 40 % de IV (XIV) si  $R = n-C_3H_7$ , et à IV (XVI) si  $R = i-C_3H_7$ .

Il semble d'après ces résultats qu'avec les modes opératoires employés, les  $\beta$ -alcoxyvinylcétones II puissent être utilisées pour la synthèse univoque de pyrazoles du type III ( $R'' = p-CH_3-C_6H_4-SO_2$  et  $C_6H_3(NO_2)_2-2.4$ ).

Dans le tableau I, figurent les caractéristiques des pyrazoles ainsi préparés, ainsi que celles de quatre tosyl-1 pyrazoles, V, VI, VII et VIII, que nous avons synthétisés pour élucider les spectres R. M. N.



TABLEAU I.

Pyrazole.	N°	F (°C).	$\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ (m $\mu$ ).	$\epsilon_{\text{max}}$
Tosyl-1 pyrazole.....	V	146-148	240	17 800
Méthyl-3 tosyl-1 pyrazole.	VI	111-112	243	15 900
Diméthyl-3.5 »	VII	93-94 (*)	241	11 700
Diéthyl-3.5 »	VIII	49	242	15 000
Méthyl-3 éthyl-5 »	IX	77-78	240	16 400
Méthyl-3 <i>n</i> -propyl-5 »	X	87,5-88	243	14 000
Méthyl-3 <i>i</i> -propyl-5 »	XI	108-109	243	14 000
Méthyl-3 éthyl-5 DNPP (**)...	XII	133-134	307	6 600
Méthyl-3 <i>n</i> -propyl-5 » ...	XIII	108-109	303	6 300
Méthyl-3 <i>i</i> -propyl-5 » ...	XV	76-77	303	6 500
<i>i</i> -propyl-3 méthyl-5 » ...	XVI	136-137	320	7 400

(\*) F 96,5-97,5°C (\*).

(\*\*) Nous emploierons l'abréviation DNPP pour (dinitro-2'.4' phényl)-1 pyrazole.

Les tosyl-1 pyrazoles V et VI ont été obtenus par action du chlorure de *p*-toluènesulfonyle sur les pyrazoles correspondants dans la pyridine anhydre selon la technique d'Auwers (6) pour l'indazole; les tosyl-1 pyrazoles VII et VIII ont été préparés par action de la tosylhydrazine sur les  $\beta$ -dicétones correspondantes.

Les produits ont été identifiés sur les bases suivantes : pour les DNPP, l'isomère le moins encombré, c'est-à-dire IV, absorbe en ultraviolet à des longueurs d'onde plus élevées que III (7) : comparer XV à XVI.

La résonance magnétique nucléaire (8) donne un critère plus sûr et plus général et qui ne nécessite pas de séparation d'isomères; l'examen des spectres R. M. N. d'un grand nombre de DNPP de structure sûre, nous a permis de constater (9) que dans le benzène, le signal du méthyle en 5 apparaît à des champs plus forts (vers 8,20  $\tau$ ) que celui du méthyle en 3 (vers 7,90  $\tau$ ), ce qui ressort clairement dans le tableau II, dans lequel figure aussi le diméthyl-3.5 DNPP (XVII) comme élément de comparaison. La méthode est applicable aux autres substituants alkylés : d'une façon générale dans le benzène les protons du substituant sont toujours plus blindés en position 5 qu'en position 3. Signalons que dans XVII les signaux à 7,74  $\tau$  dans le  $\text{CDCl}_3$  et à 8,23  $\tau$  dans le  $\text{C}_6\text{H}_6$  sont élargis par couplage  $\text{CH}_3$  (5)-H (4).

En série tosyl-1, l'examen des spectres de V et de VIII permet l'attribution du signal vers 7,63  $\tau$  dans le  $\text{CDCl}_3$  et 8,25  $\tau$  dans le benzène au méthyle du groupe tosyl. L'attribution des deux autres méthyles repose sur le fait suivant : dans VI, la constante de couplage entre les protons du cycle est de 2,7 c/s, ce qui prouve qu'il s'agit d'un couplage entre les protons 4 et 5 (9) et en conséquence que le méthyle est en 3 : à partir de là on peut interpréter sans ambiguïté les spectres des autres tosyl-1



TABLEAU II.

N°	CDCl <sub>3</sub> .						C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .			
	3.	4.	5.	<i>o</i> - (*)	<i>m</i> -	<i>p</i> -	3.	4.	5.	<i>p</i> -
V.....	2,36 (dmr) J = 1,5	3,65 (q)	1,96 (d) J = 2,7	2,18 (d, t)	2,76 (d, t)	7,64	—	4,27 (q)	—	8,27
VI.....	7,75	3,80 (d)	2,02 (d) J = 2,7	2,14 (d, t)	2,71 (d, t)	7,61	8,10	4,31 (d) J = 2,7	—	8,20
VII.....	7,83	4,12	7,54	2,19 (d, t)	2,73 (d, t)	7,62	8,09	4,61	7,69	8,21
VIII....	7,41 (q), 8,84 (t), J = 7,5	4,04	7,08 (q), 8,77 (t), J = 7,4	2,20 (d, t)	2,74 (d, t)	7,63	7,61 (q), 8,95 (t), J = 7,5	4,41	7,08 (q), 8,98 (t), J = 7,4	8,21
IX.....	7,82	4,10	7,10 (q), 8,78 (t), J = 7,4	2,22 (d, t)	2,76 (d, t)	7,63	8,07	4,52	7,12 (q), 8,97 (t), J = 7,3	8,19
X.....	7,80	4,12	7,13 (t), 8,33 (m), 9,03 (t), J = 6,4; J' = 7,0	2,20 (d, t)	2,77 (d, t)	7,62	8,05	4,52	7,10 (t), 8,46 (m), 9,17 (t), J = 7,0; J' = 7,8	8,25
XI.....	7,81	4,04	6,37 (st), 8,76 (d), J = 6,6	2,17 (d, t)	2,72 (d, t)	7,61	8,06	4,41	8,84 (d) J = 6,8	8,20
XII.....	3. 7,75	4. 3,91	5. 7,42 (q), 7,78 (t) J = 7,5	3' (*). 1,23 (d)	5' (*). 1,50 (q)	6' (*). 2,32 (d)	3. 7,92	4. 4,22	5. 7,86 (q), 9,07 (t), J = 7,5	—
XIII....	7,74	3,85	7,43 (t), 8,37 (m), 9,07 (t), J = 6,3; J' = 7,2	1,20 (d)	1,44 (q)	2,27 (d)	7,89	4,15	7,77 (t), 8,62 (m), 9,22 (t), J = 6,1; J' = 7,2	—
XIV....	—	3,85	7,70	—	—	—	7,47 (t), 8,48 (m), 9,09 (t)	4,15	8,20	—
XV.....	7,79	3,87	7,44 (sp), 8,82 (d) J = 6,5	1,19 (d)	1,43 (q)	2,27 (d)	7,92	4,18	7,44 (sp), 9,01 (d), J = 6,5	—
XVI....	7,07 (sp), 8,77 (d), J = 6,7	3,87	7,70	1,26 (d)	1,47 (q)	2,30 (d)	7,12 (sp), 8,77 (d) J = 6,8	4,18	8,20	—
XVII...	7,79	3,93	7,74	1,25 (d)	1,49 (q)	2,32 (d)	7,91	4,24	8,23	—

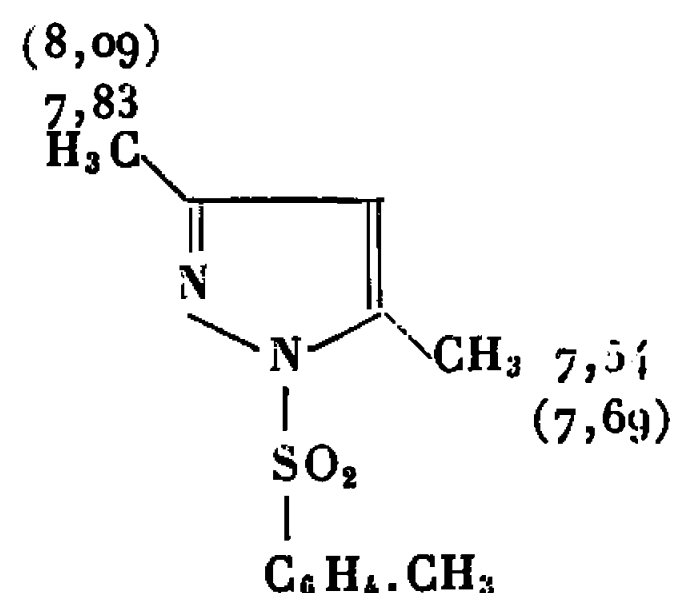
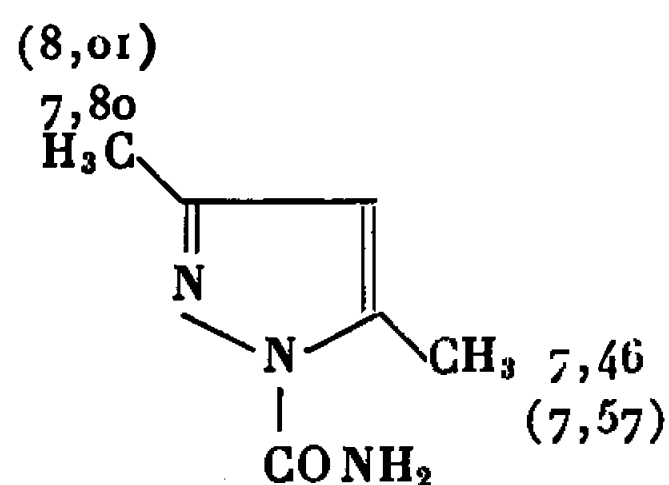
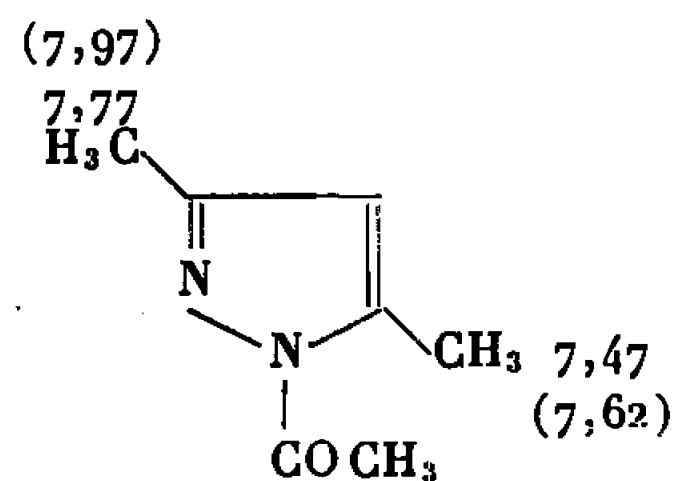
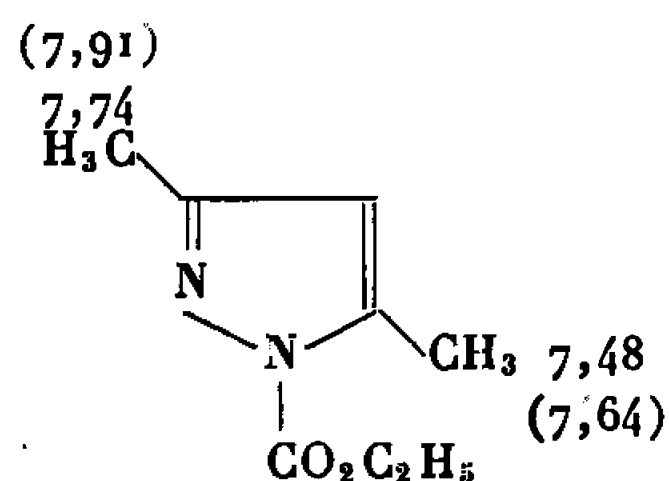
d, doublet; dmr, doublet mal résolu; d, t, doublet triplé; t, triplet; q, quartet; sp, septuplet; m, multiplet.

(\*) En moyenne, J<sub>o</sub> = 8,5 et J<sub>m</sub> = 2,5.



pyrazoles. Une confirmation supplémentaire est le fait que dans VII, les signaux à  $7,54 \tau$  ( $\text{CDCl}_3$ ) et  $7,69 \tau$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) sont élargis par couplage avec le proton 4, ce qui montre qu'ils sont placés en position 5.

En conséquence, contrairement aux séries N-alkyl et N-aryl (ou nitro-aryl), et même dans le benzène, le méthyle en 5 est plus déblindé que celui en 3 dans la série N-tosyl; celle-ci se comporte donc comme les N-carboxamido <sup>(10)</sup>, N-acétyl et N-carbéthoxypyrazoles, dont voici les valeurs de  $\tau$  dans le  $\text{CDCl}_3$  et le  $\text{C}_6\text{H}_6$  (entre parenthèses) :



Le plus grand déblindage du méthyle en 5 provient de la proximité de ce substituant avec le groupement anisotrope fixé sur l'atome d'azote en 1.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(1) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6926.

(2) J. ELGUERO et R. JACQUIER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) G. L. CLOSS et L. E. CLOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2015.

(4) *Identification des substances organiques*, Stig Veibel, I, p. 101.

(5) W. RIED et B. SCHLEIMER, *Ann.*, 626, 1959, p. 98.

(6) K. AUWERS, *Ber.*, 58, 1925, p. 2081.

(7) J. ELGUERO, *Thèse*, Montpellier, 1961.

(8) Les spectres R. M. N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 du Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier.

(9) J. ELGUERO et R. JACQUIER, Résultats non publiés.

(10) J. ELGUERO et R. JACQUIER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 606.

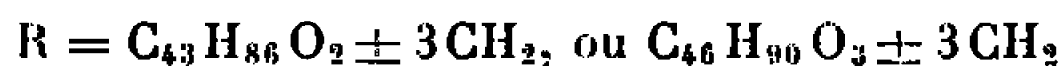
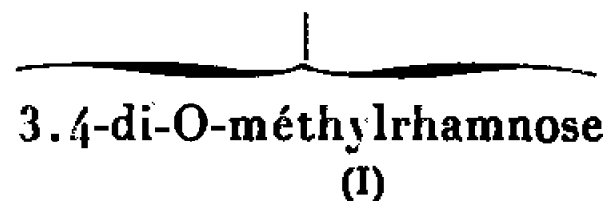
(Service Chimie M. P. C. 1, Faculté des Sciences, E.N.S.C.M.,  
8, rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault  
et Laboratoire de Chimie S. P. C. N. B.,  
Département de Chimie organique, Faculté des Sciences,  
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Analogie des structures des mycosides C<sub>2</sub> de Mycobacterium avium et C<sub>b</sub> de Mycobacterium butyricum*. Note (\*) de Mme ERNA VILKAS, présentée par M. Georges Champetier.

La structure partielle (III) du mycoside C<sub>2</sub>, peptidoglycolipide de *Mycobacterium avium* est proposée. Elle est identique à celle établie précédemment pour le mycoside C<sub>b</sub> de *Mycobacterium butyricum*.

Le mycoside C<sub>2</sub> obtenu à partir d'un extrait éthéroalcoolique de *Mycobacterium avium* a été décrit comme étant un mélange de deux penta-peptidoglycolipides contenant en bout de chaîne : l'un, le 6-désoxytalose, et l'autre, le 3-O-méthyl-6-désoxytalose. La structure partielle (I) commune aux deux mycosides a été proposée (<sup>1</sup>).



A la lumière de nos résultats précédents concernant une fraction mycosidique de *Mycobacterium butyricum* (<sup>2</sup>) et conduisant à la structure partielle (III), nous avons entrepris la comparaison de ces deux peptidoglycolipides.

Le mycoside C<sub>2</sub> a été isolé de la souche *M. avium* 802, cultivée pendant quatre semaines sur milieu de Sauton (<sup>3</sup>) et purifié par chromatographies répétées sur colonne de silicate de magnésium-célite (2 : 1) et de silicagel G Merck. Son homogénéité a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (silicagel G Merck activé 20 mn à 110°; chloroforme contenant 8 % de méthanol). C'est un solide incolore, F 199-202°,  $[\alpha]_D - 32^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>), exempt de soufre et de phosphore. Analyse : C 63,15; H 9,20; N 4,20; (O)CH<sub>3</sub> 2,61; (N)CH<sub>3</sub> 0,84; (CO)CH<sub>3</sub> 2,30. Pour le mycoside C<sub>2</sub>, Chaput et coll. (<sup>1</sup>) indiquent F 200°,  $[\alpha]_D - 28^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>) et la composition centésimale suivante : C 65,56; H 9,37; N 4,25; (O)CH<sub>3</sub> 2,73; (CO)CH<sub>3</sub> 2,25.

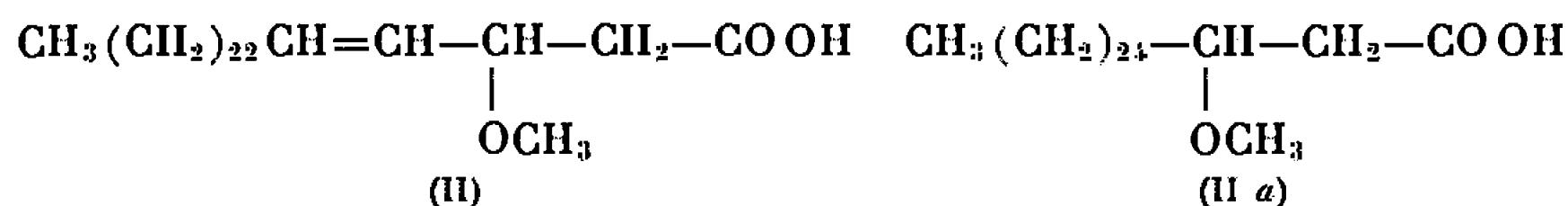
Les premiers résultats de l'examen de cette fraction nous ont montré que la structure du mycoside C<sub>2</sub> présente de grandes analogies avec celle du mycoside C<sub>b</sub>. Les déterminations quantitatives des acides aminés selon la méthode de Moore et Stein, modifiée par Piez et Morris [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)] indiquent, après une hydrolyse par HCl 6 N en tube scellé pendant 40 h à 100-105°, des quantités équimoléculaires de Phe, *allo*-Thr et Ala; ces trois acides aminés forment donc très probablement un tripeptide, comme c'est le cas pour le mycoside C<sub>b</sub> (<sup>2</sup>) et non pas un pentapeptide.



Précisons que l'hydrolyse pendant 24 h donne des valeurs inférieures pour la phénylalanine, dont la liaison amide avec l'acide gras est plus difficile à rompre que les liaisons entre les différents acides aminés. Nous avons déjà observé le même phénomène en étudiant la fortuitine, un liponapeptide d'origine mycobactérienne <sup>(6)</sup>, dont la liaison amide entre l'acide gras et la valine était plus stable que celles entre tous les autres acides aminés; dans le cas du mycoside C<sub>6</sub>, après une hydrolyse pendant 24 h par HCl 6N à 110°, nous avons pu isoler la D-phénylalanine amidifiée par l'acide gras C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>3</sub> en proportions importantes <sup>(2)</sup>.

D'autre part, à partir du mycoside C<sub>2</sub> nous avons isolé, après hydrolyse, un quatrième acide aminé, identique à celui qu'on obtient à partir du mycoside C<sub>6</sub>, à savoir la *N-méthyl, O-méthyl-L-sérine*, dont l'identification a fait l'objet d'une Note séparée <sup>(7)</sup>.

La spectrométrie de masse (appareil : Atlas CH 4 à introduction directe, 150°) de l'ester méthylique de la partie lipidique du mycoside C<sub>2</sub> indique la présence d'un mélange d'acides gras de formules brutes C<sub>29</sub>H<sub>56</sub>O<sub>3</sub> et C<sub>29</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub>, que nous avons pu identifier dans le cas du mycoside C<sub>6</sub> à l'acide 3-méthoxy-octacos-4-énoïque (II) et à l'acide 3-méthoxy-octacosanoïque (II a).



Il n'y a pas de pic moléculaire, mais un pic à *m/e* 453 (M-15 pour l'acide saturé) et à *m/e* 436 et 434, ainsi qu'à *m/e* 404 et 402, attribuables à M-32 et M-(2 × 32).

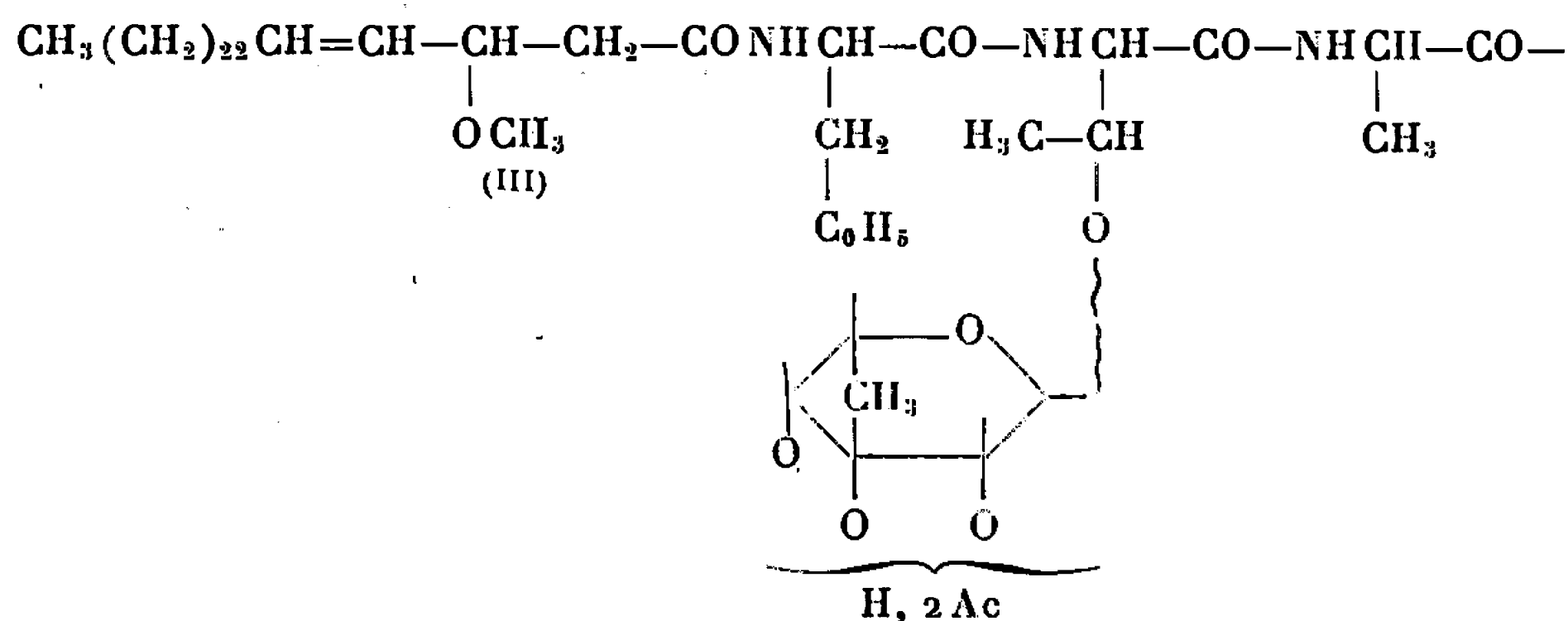
En accord avec les travaux précédents de Mac Lennan <sup>(8)</sup> et de Chaput et coll. <sup>(1)</sup>, l'analyse des sucres montre que trois oses sont présents : le 3.4-di-*O*-méthylrhamnose, le 6-désoxytalose et son dérivé monométhylé. Rappelons que le mycoside C<sub>6</sub> ne contient que deux sucres : le 6-désoxytalose et le 2.3.4-tri-*O*-méthylrhamnose <sup>(2)</sup>.

L'enchaînement des différents constituants du mycoside C<sub>2</sub> proposé par Chaput et coll. <sup>(1)</sup> se trouve confirmé par la spectrométrie de masse et est identique à la séquence RCO-D-Phe-D-*allo*-Thr-D-Ala du mycoside C<sub>6</sub>. Toutefois, la libération du 6-désoxytalose et de son dérivé monométhylé par saponification douce du mycoside (NaOH 0,5 N pendant 160 h à 10°) et la disparition de l'*allo*-thréonine ainsi que l'obtention de l'acide α-amino-butyrique par réduction du mycoside au moyen de NaBH<sub>4</sub> permettent de conclure que le 6-désoxytalose est lié à l'hydroxyle de l'*allo*thréonine. L'hydroxyaminoacide subit en milieu alcalin la β-élimination avec libération du sucre comme c'est le cas dans les glycoprotéines des glandes sous-maxillaires de Brebis, signalé récemment par plusieurs auteurs <sup>[(9), (10), (11)]</sup>.



Les positions du diméthylrhamnose, ainsi que de la N-méthyl, O-méthyl-L-sérine restent à déterminer.

Pour conclure, nous proposons pour le mycoside C<sub>2</sub> de *M. avium* la structure partielle (III), identique à celle du mycoside C<sub>6</sub> [(<sup>2</sup>), (<sup>12</sup>), (<sup>13</sup>)].



(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) M. CHAPUT, G. MICHEL et E. LEDERER, *Biochim. Biophys. Acta*, 78, 1963, p. 329.

(<sup>2</sup>) E. VILKAS, A. ROJAS, B. C. DAS, Q. A. WOLSTENHOLME et E. LEDERER, *Tetrahedron* (sous presse).

(<sup>3</sup>) Pour les détails d'extraction et de purification, voir (<sup>1</sup>) et (<sup>2</sup>).

(<sup>4</sup>) S. MOORE et W. H. STEIN, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1190; K. A. PIEZ et L. MORRIS, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 187.

(<sup>5</sup>) Ces dosages ont été effectués par M<sup>lle</sup> Cl. Gros (Institut de Biochimie, Orsay).

(<sup>6</sup>) M. BARBER, P. JOLLÈS, E. VILKAS et E. LEDERER, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 18, 1965, p. 469.

(<sup>7</sup>) E. VILKAS, A. ROJAS et E. LEDERER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4258.

(<sup>8</sup>) D. W. SMITH, H. M. RANDALL, A. P. MAC LENNAN, R. K. PUTNEY et S. V. RAO, *J. Bacteriol.*, 79, 1960, p. 217.

(<sup>9</sup>) S. HARBON, G. HERMAN, B. ROSSIGNOL, P. JOLLÈS et H. CLAUSER, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 17, 1964, p. 57.

(<sup>10</sup>) B. ANDERSON, N. SENO, P. SAMPSON, J. G. RILEY, P. HOFFMAN et K. MEYER, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, PC 2716.

(<sup>11</sup>) R. CARUBELLI, V. P. BHAVANANDAN et A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta*, 101, 1965, p. 67.

(<sup>12</sup>) Le spectre de masse du mycoside C<sub>2</sub> montre un pic à *m/e* 231, qui existe également dans le spectre de masse du mycoside C<sub>6</sub> et que nous avons attribué (<sup>2</sup>) à l'ion C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub> du 6-désoxytalose diacétylé.

(<sup>13</sup>) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U.S. Public Health Service), Grant AI-02838.

(Institut de Chimie des Substances naturelles,  
C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.)



**COMPTES RENDUS**  
HEBDOMADAIRES  
**DES SÉANCES**  
**DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES**

PUBLIÉS  
CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE  
EN DATE DU 13 JUILLET 1835

**PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS**

AVEC LE CONCOURS  
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

---

**TOME DEUX CENT SOIXANTE-DEUXIÈME**

**SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES**

**DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1966**

---

PARIS  
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR  
1966



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique de la radiolyse du tétranitrométhane à 77°K.* Note (\*) de MM. **CLAUDE CHACHATY** et **CHARLES ROSILIO**, présentée par M. Francis Perrin.

La radiolyse du tétranitrométhane à 77°K conduit aux radicaux  $\text{NO}_2$  et  $\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$ . Le spectre R. P. E. de ce dernier indique un couplage hyperfin de 3,5 Gs avec l'azote. En solution vitreuse dans l'éthanol à 77°K, le tétranitrométhane intercepte les électrons et les radicaux provenant de la matrice, avec formation de  $\text{NO}_2$  par des réactions de capture dissociatives.

Nous avons étudié par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) la radiolyse à 77°K du tétranitrométhane (TNM) pur et de sa solution vitreuse dans l'éthanol, afin de mettre en évidence les radicaux produits

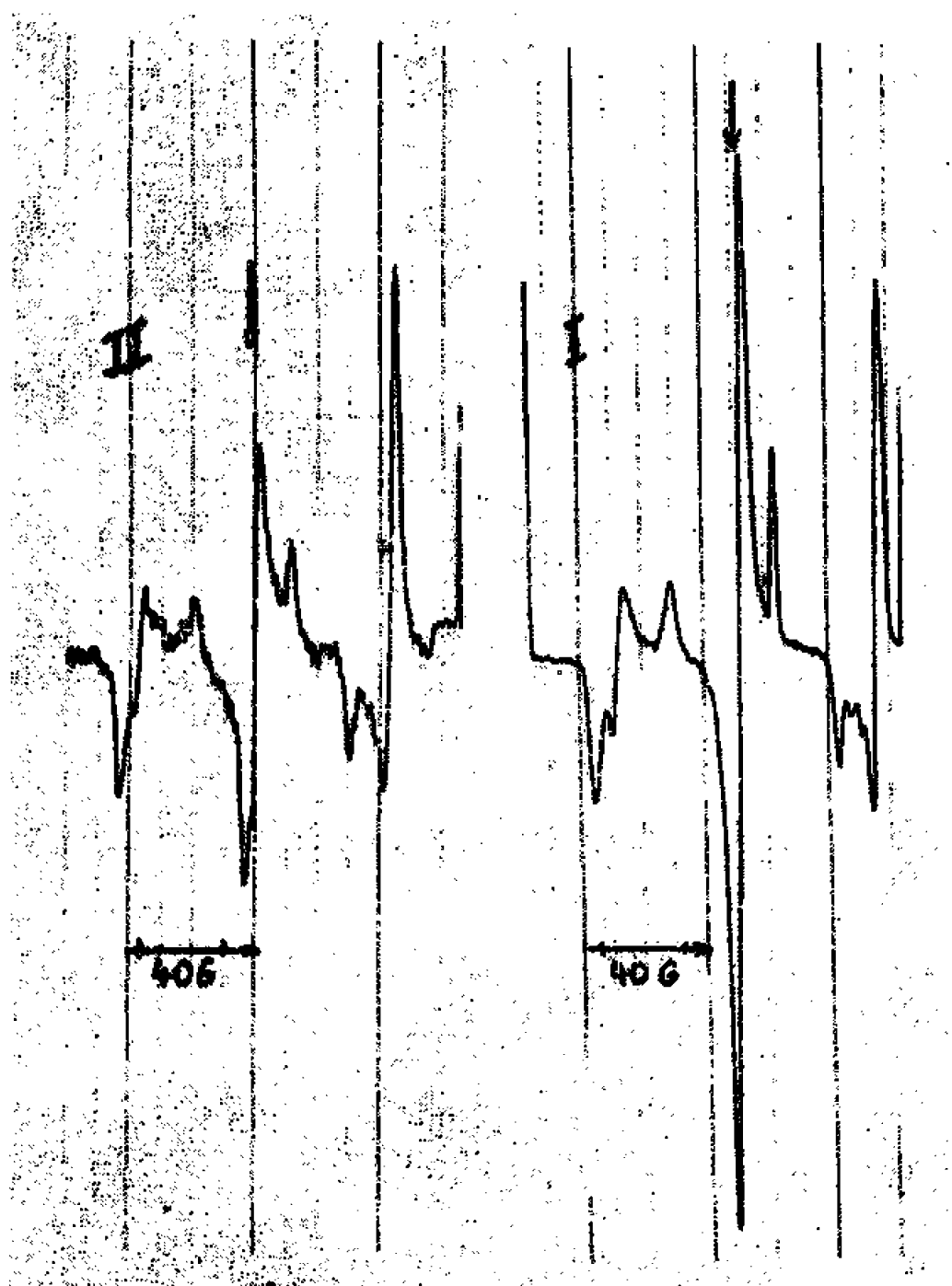


Fig. 1.

(I) Spectre R. P. E. du tétranitrométhane à 77°K; (II) spectre de  $\text{NO}_2$  piégé dans le nitrite de sodium à 77°K.

Dans cette figure et dans les suivantes, la flèche verticale indique la position de la résonance du DPPH ( $g = 2,0036$ ).

par scission radiolytique de ce composé et ceux formés par sa réaction avec les espèces paramagnétiques provenant de la radiolyse du solvant.

Après irradiation  $\gamma$  à 77°K (dose totale 0,75 Mrd), les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre fonctionnant à 9 250 MHz, l'échan-



tillon étant d'abord maintenu à 77°K, puis réchauffé dans un cryostat placé dans la cavité et dont on peut régler la température au-dessus de 90°K.

La figure 1 permet de comparer le spectre du TNM à 77°K à celui observé à cette température par irradiation  $\gamma$  du nitrite de sodium polycristallin et qui correspond à  $\text{NO}_2$  bloqué <sup>(1)</sup>.

On voit que le spectre d'une autre espèce paramagnétique est superposé à la partie centrale du spectre de  $\text{NO}_2$ . Quand on élève la température au voisinage de 150°K, l'intensité apparente des bandes de  $\text{NO}_2$  s'atténue par suite de leur élargissement, ce qui permet de mieux distinguer la structure hyperfine du spectre de l'autre radical. On peut accentuer cet effet en réduisant à moins de 1 Gs l'amplitude de modulation du champ



Fig. 2. — Spectre du radical  $\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$  à 150°K.

magnétique, l'intensité des bandes de  $\text{NO}_2$  étant encore diminuée du fait de leur largeur par rapport à celle des raies étroites de l'autre spectre.

La partie du spectre située au voisinage de  $g = 2$  est alors résolue en sept raies d'intensités relatives proches de 1.3.6.7.6.3.1. également espacées de 3,5 Gs (fig. 2). Cette structure correspond au couplage hyperfin de trois azotes équivalents ( $I = 1$ ) et peut donc être attribuée au radical  $\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$  provenant de la réaction



La différence entre la constante de couplage  $a_N = 3,5$  Gs du radical trinitrométhyle et celle de 6 Gs trouvée par le radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2$  <sup>(2)</sup> s'explique par la délocalisation de l'électron non apparié due aux groupes  $\text{NO}_2$ .



Bielski et Timmons <sup>(3)</sup> n'ont observé que le spectre de  $\text{NO}_2$  en photolysant le TNM à  $77^\circ\text{K}$ . Ils ont suggéré que  $\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$  piégé en phase solide ne pouvait être détecté par R. P. E. en raison de sa forte interaction avec la matrice, autrement dit que le temps de relaxation spin-réseau est tel que l'élargissement des raies ne permet pas sa détection.

En reprenant la même expérience, nous n'avons pas non plus observé le spectre de  $\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$ , mais les résultats exposés plus haut nous semblent indiquer que ce radical est photolysé en  $\text{NO}_2$  et en produits non paramagnétiques.

Pour étudier les radicaux formés par irradiation  $\gamma$  du TNM dilué en milieu vitreux, nous avons choisi l'éthanol qui a fait l'objet d'un travail antérieur <sup>(4)</sup>. Le spectre R. P. E. de l'éthanol irradié à  $77^\circ\text{K}$  est constitué

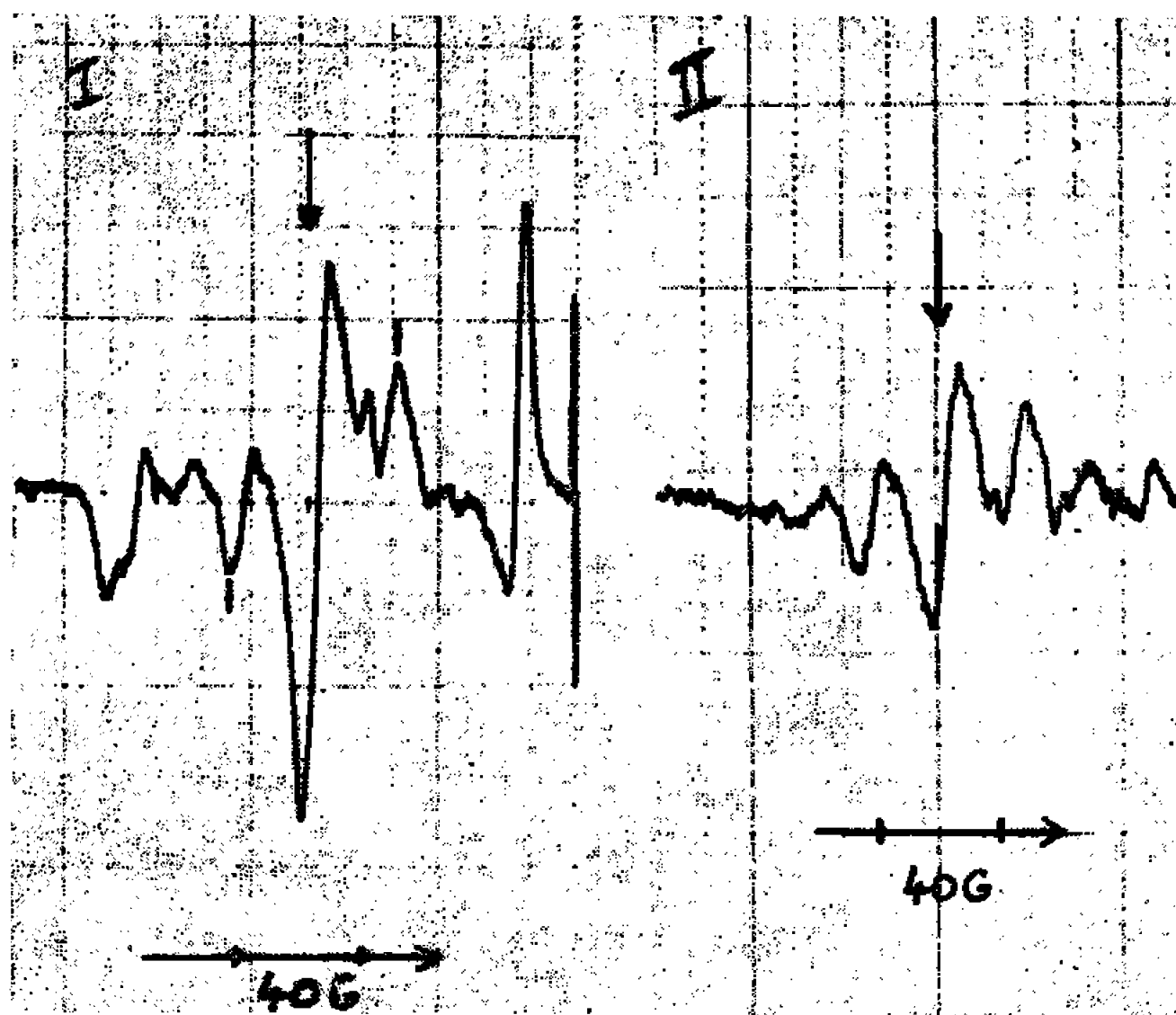
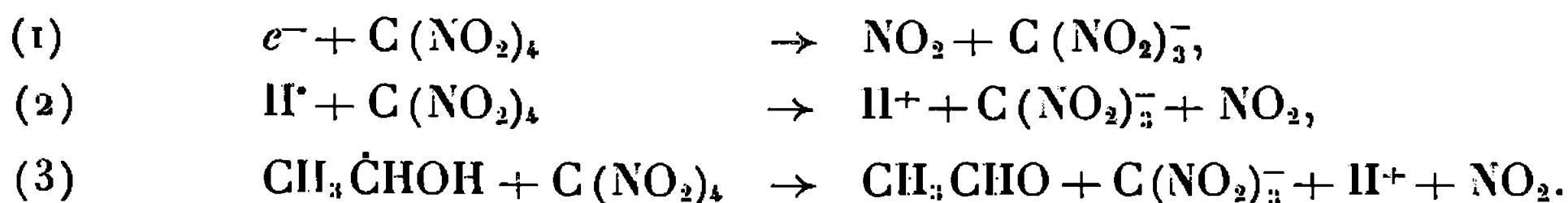


Fig. 3. — Spectre R. P. E. obtenu par irradiation d'une solution rigide 0,01 M de tétranitrométhane dans l'éthanol. (I) A  $77^\circ\text{K}$  avant réchauffement, les traits verticaux désignent deux bandes attribuables à  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ , (II) à  $77^\circ\text{K}$  après réchauffement à  $100^\circ\text{K}$ ; on distingue aux extrémités du spectre de  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  deux bandes attribuables à  $\text{NO}_2$  résiduel.

d'une raie unique centrée à  $g = 2$ , attribuée à des électrons solvatés piégés et d'un quintet correspondant à  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ , ces espèces étant dans la proportion relative 30 et 70 % [ $G_e \simeq 2,5$ ,  $G(\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}) \simeq 5$ ]. La nature de ces centres permet donc d'observer à la fois les radicaux formés par capture de l'électron par le TNM et ceux provenant de la réaction de ce composé avec les radicaux de la matrice.

La radiolyse pulsée des solutions aqueuses de TNM <sup>(5)</sup> en présence ou non d'éthanol a permis de mettre en évidence les réactions suivantes :





Le rapport entre les constantes de vitesse de ces réactions est approximativement donné par

$$\frac{K_1}{K_2} = 50, \quad \frac{K_1}{K_3} = 5.$$

Le spectre R. P. E. obtenu par l'irradiation d'une solution 0,01 M de TNM dans l'éthanol indique à 77°K la présence des radicaux NO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>ĊHOH (fig. 3, I), ce dernier persistant après disparition de NO<sub>2</sub> par réchauffement jusqu'à 100°K (fig. 3, II). A cette concentration l'interception des électrons par la réaction (1) est totale, le spectre correspondant n'étant pas observé; celle de CH<sub>3</sub>ĊHOH par la réaction (3) est partielle puisque sa concentration relative n'est que de 30 % alors que celle de NO<sub>2</sub> est d'environ 70 % [ $G_{\text{NO}_2} = 5,5$ ;  $G_{(\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH})} = 3$ ].

Le fait qu'en présence de TNM 0,1 M, seul le spectre de NO<sub>2</sub> ait pu être observé de 77°K à la température de disparition des radicaux (100-110°K) indique que l'interception de  $e^-_{\text{solv}}$  et de CH<sub>3</sub>ĊHOH selon (1) et (3) est totale [ $G(\text{NO}_2) \simeq 8$ ]; l'ion  $^-\text{C}(\text{NO}_2)_3$  n'étant pas paramagnétique n'est pas détectable par R. P. E.

L'interception des atomes H<sup>•</sup> [réaction (2)] ne peut être mise en évidence directement car on admet (4) que dans l'éthanol, la réaction



se produit en cours d'irradiation.

Nos résultats, en accord avec ceux de Matheson et coll. (5), indiquent donc que le tétranitrométhane est à la fois un intercepteur d'électrons et de radicaux libres et que leurs réactions de capture sont dissociatives.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(1) H. ZELDES et R. LIVINGSTON, *J. Chem. Phys.*, 35, 1965, p. 563.

(2) C. CHACHATY, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 728.

(3) B. H. J. BIELSKI et R. B. TIMMONS, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 347.

(4) C. CHACHATY et E. HAYON, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1115.

(5) J. RABANI, W. A. MULAC et M. S. MATHESON, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 53.

(Service de Chimie physique,  
Commissariat à l'Énergie atomique,  
C. E. N. Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la phase  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$  dans son état paramagnétique.* Note (\*) de MM. ERICH ÜBELACKER et PIERRE LÉCOCQ. présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude magnétique permet de préciser le domaine de stabilité de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$  et de montrer que ce composé obéit à la loi de Curie-Weiss. Le moment effectif et la température de Curie paramagnétique décroissent quand la teneur en silicium augmente de 37,7 à 40 % at.

Les caractéristiques magnétiques de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$ , de structure hexagonale  $D_8$  <sup>(1)</sup>, ont été longtemps matière à controverse [<sup>(2)</sup> à <sup>(5)</sup>]. Cette phase ne semble stable que de 800 à 1000°C environ et se décompose à haute et basse température, suivant la réaction



Les divergences observées semblent liées à la pureté des constituants et aux traitements thermiques des échantillons. Récemment, grâce à une préparation par diffusion à partir de produits purs et en poudre, à une température de 950° et sous vide, des phases pures ont été soumises à l'analyse thermomagnétique <sup>(6)</sup>. Cette méthode a permis de préciser le domaine d'existence de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$ , qui s'étend de 37 à 40 % at. de silicium, et de montrer que le point de Curie restait fixé à 108°C. L'analyse cristalline a montré que les paramètres n'évoluaient pratiquement pas de 37 à 40 % at. de silicium. Le moment magnétique à saturation rapporté à un atome de fer diminue quand la teneur en silicium augmente, de 1,27  $\mu_B$  pour 37 % à 1,14  $\mu_B$  pour 40 %.

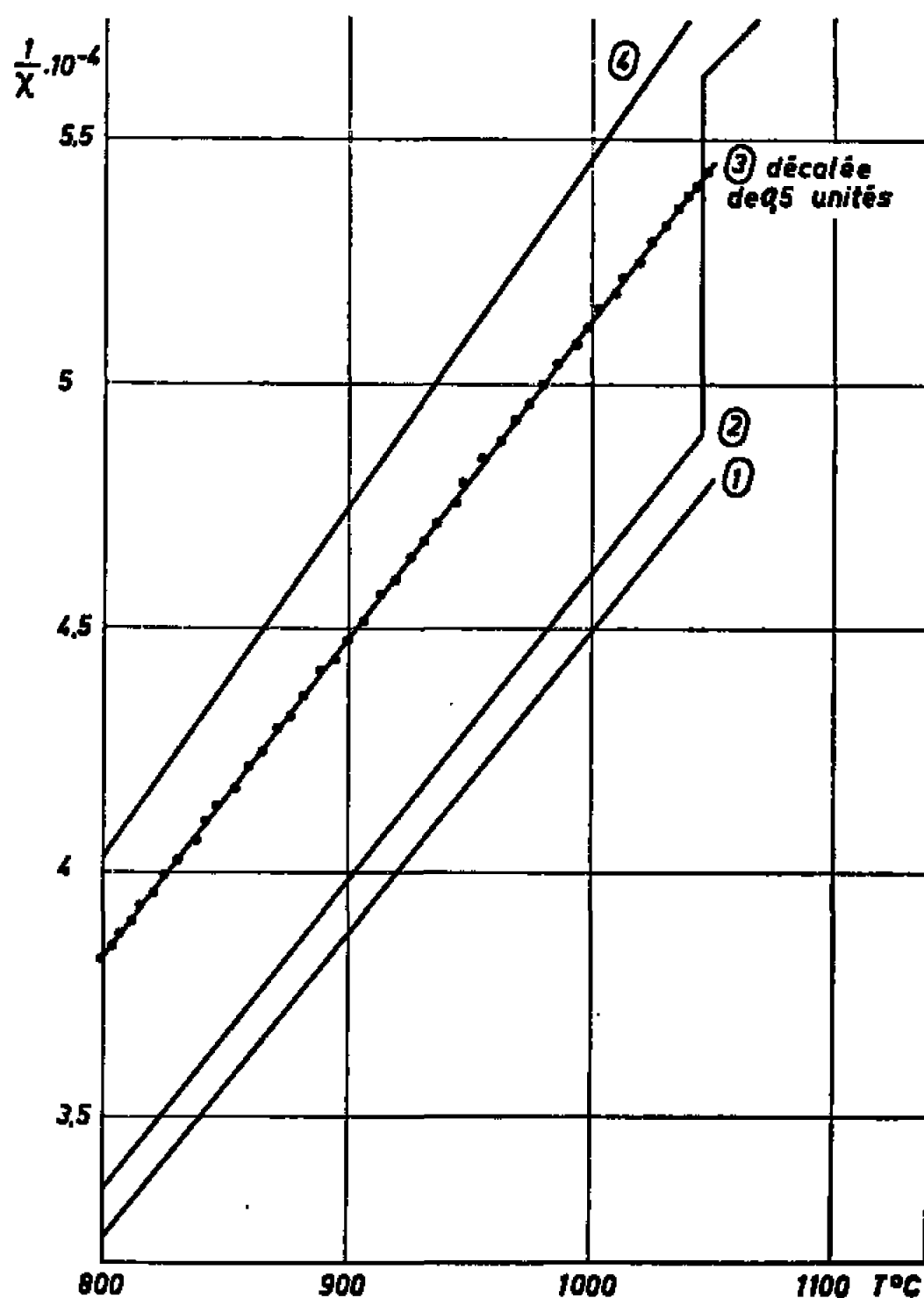
L'étude magnétique dans le domaine paramagnétique a apporté des compléments importants, d'abord par la mesure des constantes paramagnétiques, ensuite par la détermination du domaine de stabilité. Nous avons mis à profit ces essais pour comparer des échantillons préparés par frittage et des échantillons préparés par fusion.

	Échantillon N°			
	1.	2.	3.	4.
% at. de silicium.....	37,7 $\pm$ 0,3	38	38	40
t (h).....	4	4	8	4
T (°C).....	1 000	860	1 000	860
$\theta_p$ (°C).....	273 $\pm$ 10	270	280	240
$M_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ ).....	2,407 $\pm$ 0,03	2,397	2,35	2,23
$M'_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ ).....	3,051 $\pm$ 0,03	3,045	2,991	2,88

L'échantillon n° 1 est un alliage à 37,7 % at.  $\pm$  0,3 de silicium préparé par fusion. Les autres échantillons sont obtenus par diffusion en ampoule de silice scellée sous vide, à 950°C, de poudres de fer et de silicium de haute pureté. Tous les échantillons sont trempés pour éviter la décomposition



et sont contrôlés par mesure du point de Curie et par analyse cristallo-graphique avant et après les examens dans le domaine paramagnétique. Le chauffage progressif des différents échantillons à partir de la température ambiante jusqu'au domaine de stabilité de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$ , compris entre 800 et 1000°C risquait d'entraîner la décomposition. C'est pourquoi les mesures ont été précédées d'un recuit, à l'intérieur de la balance paramagnétique, pendant un temps  $t$  à une température déterminée  $T$ .



La susceptibilité paramagnétique a été mesurée en fonction de la température à l'aide d'une balance paramagnétique décrite dans une Note précédente (<sup>1</sup>). L'échantillon, d'environ 0,7 g, est placé dans un creuset d'alumine sous atmosphère d'argon purifié. La vitesse de montée ou de descente de température est de 2 degrés/mn environ. Plusieurs cycles ont été réalisés sur le même échantillon, à l'intérieur du domaine de stabilité présumé, puis au-delà jusqu'à la fusion et en deçà jusqu'à 600°C.

La figure montre l'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les différents échantillons. La température de décomposition de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$  avec formation de  $\alpha$  Fe-Si et de Fe-Si est caractérisée par un changement brutal de susceptibilité, ce qui permet de fixer la température supérieure d'existence de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$  à  $1046 \pm 8^\circ\text{C}$ . La température de transition est la même pour les divers échantillons observés.



Les échantillons nos 2 et 3 qui ont été préparés de la même façon ont subi, l'un un recuit de 4 h, l'autre un recuit de 8 h avant la mesure paramagnétique. Leurs caractéristiques magnétiques sont pratiquement identiques, ce qui indique qu'un recuit de 4 h dans la zone de stabilité suffit pour assurer la formation de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$ .

La décomposition au cours d'un refroidissement lent jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  se manifeste par une augmentation légère de  $\chi$  par rapport aux valeurs qui vérifieraient la loi de Curie-Weiss. Cette décomposition n'est que partielle et entraîne l'apparition de la solution solide  $\alpha$  Fe-Si, comme le montre l'analyse thermomagnétique. Deux points de Curie apparaissent en effet, l'un à  $108^\circ\text{C}$  qui caractérise  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$ , l'autre à  $525^\circ\text{C}$  qui correspond à la solution solide  $\alpha$  Fe-Si. Un recuit de 4 h à  $1000^\circ$  suivi d'une trempe à l'eau, suffit pour que l'analyse thermomagnétique ne révèle plus qu'un seul point, à  $108^\circ\text{C}$ , ce qui confirme bien les observations précédentes sur les temps de recuit.

La figure montre que la loi de Curie-Weiss est très bien suivie dans tout le domaine de température compris entre 800 et  $1046^\circ\text{C}$ . Les constantes paramagnétiques de  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$  ont donc pu être déterminées. Le tableau donne pour chaque échantillon la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$ , le moment effectif moyen  $M_{\text{eff}}$  et le moment effectif par atome de fer  $M'_{\text{eff}}$ . On y retrouve une évolution des caractéristiques magnétiques en fonction de la teneur en silicium déjà constatée pour le moment à saturation dans l'état ferromagnétique.

L'analyse paramagnétique se révèle tout à fait apte à jouer un rôle analogue à l'analyse — dite thermomagnétique — dans le domaine ferromagnétique et permet une exploration dans des domaines très larges de températures.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) H. LIPSON et A. R. WEILL, *Trans. Faraday. Soc.*, 39, 1943, p. 13.

(<sup>2</sup>) E. S. GREINER et E. R. JETTE, *Trans. A. I. M. E.*, 125, 1937, p. 473.

(<sup>3</sup>) T. MURAKAMI, *Sciences Repts.*, Tohoku Imp. Univ., 16, 1927, p. 481.

(<sup>4</sup>) J. L. HAUGHTON et M. L. BECKER, *J. Iron and Steel Inst.*, 121, 1930, p. 315.

(<sup>5</sup>) M. FALLOT, *Ann. Phys.*, 6, 1936, p. 305.

(<sup>6</sup>) Y. LECOCQ, P. LECOCQ et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5655.

(<sup>7</sup>) E. ÜBELACKER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 976.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie Française,  
Saint-Germain-en-Laye, Yvelines  
et Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,  
Orsay, Essonne.)



THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Mesure directe, à 1100°C, des enthalpies spécifiques de l'oxygène dans les oxydes  $\text{UO}_{2+x}$ , au voisinage de  $\text{UO}_2$ .*  
Note (\*) de MM. PAUL GERDANIAN et MAURICE DODÉ, présentée par M. Francis Perrin.

Lorsque O/U croît, l'enthalpie spécifique de l'oxygène décroît fortement à partir de valeurs très élevées, passe par un minimum très marqué pour O/U = 2,0018, puis augmente lentement de façon linéaire à partir de O/U = 2,01.

Depuis quelques années, nous avons mis au point une méthode nouvelle de mesure directe de  $h_{\text{O}_2}^{\text{M}}$ , permettant d'améliorer la détermination des grandeurs molaires partielles de l'oxygène dans les oxydes non stœchiométriques [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Nous avons pu appliquer cette méthode aux  $\text{UO}_{2+x}$ , dans la région voisine de  $\text{UO}_2$ , domaine dans lequel, comme il résulte des conclusions du Colloque de l'I. A. E. A., à Vienne (<sup>3</sup>), la méthode habituelle par dérivation de  $g_{\text{O}_2}^{\text{M}}$  est absolument inapplicable.

Nous utilisons un microcalorimètre à haute température Ed. Calvet, permettant de travailler à 1100°C; nous en avons vérifié le bon fonctionnement en effectuant des étalonnages chimiques à 800°C à l'aide de la réaction  $2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  et à 1075°C à l'aide de la réaction  $\text{U} + \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_2$ . Dans l'étude des oxydes  $\text{UO}_{2+x}$ , nous n'avons pas besoin d'effectuer d'étalonnage préalable de l'appareil, car les valeurs de  $h_{\text{O}_2}^{\text{M}}$  sont suffisamment bien connues pour O/U > 2,01. Ainsi, pour O/U = 2,02, Markin et Bones (<sup>4</sup>) trouvent - 64 kcal à 850°C, Hagemark (<sup>5</sup>) - 59,5 kcal à 1200°C et nous-mêmes (<sup>6</sup>) - 62,4 kcal à 1000°C. Nous adopterons donc provisoirement la valeur  $h_{\text{O}_2}^{\text{M}} = - 61 \text{ kcal}$  à 1100°C.

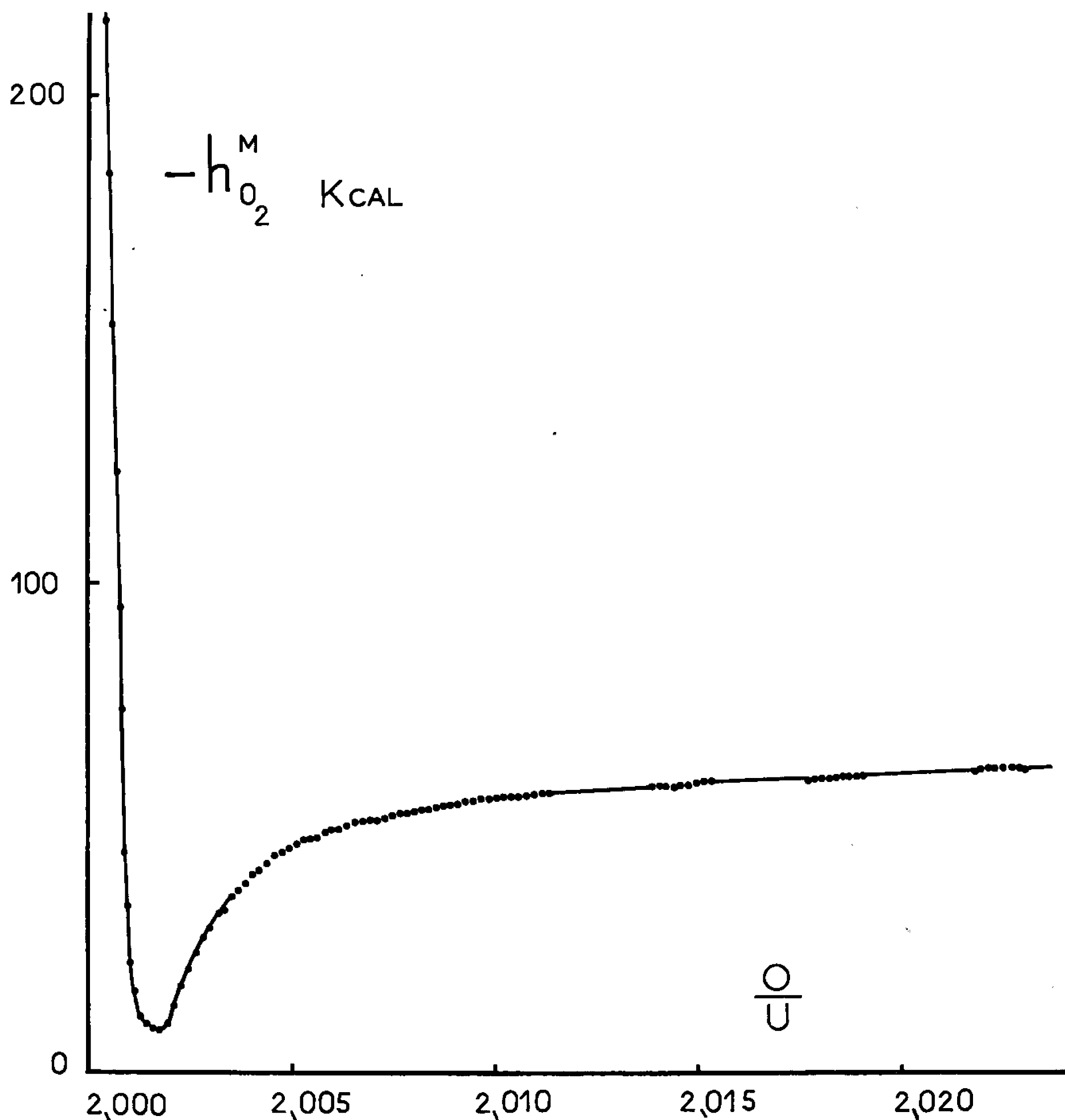
Nous utilisons du  $\text{UO}_2$  fritté à 1600°C, sous forme de cylindres de 11 mm de diamètre et de 18 mm de hauteur, fournis par M. Delmas du C. E. N. G. Le taux d'impureté est de  $380 \cdot 10^{-6}$ , avec comme impureté principale  $100 \cdot 10^{-6}$  de carbone. Leur densité, 10,47, atteint 95 % de la densité théorique; leur surface est seulement le double de la surface géométrique et ils ne présentent pas de porosité ouverte. Pour nos expériences, nous utilisons, soit un seul cylindre, soit des pastilles de 1 mm d'épaisseur et de 11 mm de diamètre, découpées dans ces cylindres, au nombre de 14, disposées sur deux rangs dans le tube laboratoire.

Le produit est réduit dans le tube laboratoire même, à 900°C avec  $\text{H}_2$  pur et sec. On obtient ainsi O/U = 2,0003 (<sup>6</sup>). Après un dégazage de 15 h à 1100°C, dans le calorimètre nous effectuons des envois successifs d'oxygène d'environ  $5 \cdot 10^{-6}$  mole, ce qui correspond à des variations de composition de  $\partial x = 10^{-4}$ ; ces quantités sont connues à mieux de 1/250<sup>e</sup> près. Les quantités de chaleur recueillies sont de l'ordre de 0,3 cal, ce qui correspond à la quantité extrêmement faible de 5 cal/mole de  $\text{UO}_2$ . Nous pouvons ainsi tracer la courbe  $Q(x)$  donnant la chaleur de formation en fonction



de la composition; or  $-\frac{1}{2}h_{O_2}^M = (\partial Q/\partial x)_T$ . Nous pouvons assimiler la pente de la tangente à la courbe à la pente de la corde joignant deux points expérimentaux consécutifs, car les bonds de composition à chaque introduction d'oxygène sont très faibles.

Les résultats obtenus possèdent tous les mêmes caractéristiques. Nous présentons sur la figure un exemple de courbe expérimentale. La première



branche descendante voisine de  $UO_2$  est extrêmement abrupte et les 200 kcal mesurées ne représentent sans doute pas un maximum; on peut en effet penser que s'il était possible de préparer des oxydes tels que  $2 < O/U < 2,0003$  on pourrait obtenir des valeurs de  $-h_{O_2}^M$  encore supérieures. On ne peut pas expliquer ces fortes valeurs ni par la présence éventuelle d'hydrogène ou de carbone dans le produit, car leurs chaleurs de combustion sont beaucoup trop faibles, ni par l'oxydation d'uranium qui se trouverait



dans le  $\text{UO}_2$  fritté car non seulement ce  $\text{UO}_2$  est réputé ne pas contenir d'uranium métallique, mais de plus nous retrouvons ces valeurs élevées en utilisant de nouveau le même échantillon après qu'il ait été oxydé au calorimètre, puis réduit par l'hydrogène. Il ne fait donc aucun doute que la première branche de la courbe représente bien des valeurs de  $-h_{0,1}^M$ .

Le minimum,  $-h_{0,1}^M = 8,5 \text{ kcal}$ , se situe à la composition  $\text{O/U} = 2,0018$  et après la remontée de  $-h_{0,1}^M$ , nous trouvons bien le plateau légèrement incliné qui correspond aux résultats obtenus par dérivation de  $g_{0,1}^M$ .

Les résultats des mesures calorimétriques ne seront toutefois utilisables que si nous pouvons démontrer que lors de l'envoi des petites quantités d'oxygène sur l'oxyde l'équilibre thermodynamique est pratiquement atteint lorsque nous n'observons plus aucun dégagement de chaleur. Certes l'oxygène est très rapidement consommé, en moins de 1 mn, mais nous ne savons pas *a priori* à quelle réaction chimique correspond la quantité de chaleur mesurée, et qui est recueillie, en général, en moins de 10 mn. Il se pourrait que le produit formé soit hétérogène et constitué de couches de compositions différentes, et que l'homogénéisation ultérieure soit très lente, ne produisant qu'un débit de chaleur faible mais durant une longue période, débit que nous ne pourrions mesurer, compte tenu que le zéro de l'appareil présente toujours de lentes fluctuations. Nous n'aurions pas dans ce cas mesuré toute la chaleur de la réaction



Il était donc indispensable d'en étudier la cinétique. Pour ce faire nous avons déterminé les vitesses d'oxydation des  $\text{UO}_{2+x}$  par les mélanges oxydoréducteurs  $\text{CO}-\text{CO}_2$ , en suivant les variations de résistance  $R$  d'une plaquette de  $\text{UO}_2$  fritté de 2 mm d'épaisseur. Une étude préalable nous a permis de connaître avec précision la composition des oxydes  $\text{UO}_{2+x}$  en équilibre thermodynamique avec ces mélanges  $\text{CO}-\text{CO}_2$  à  $1100^\circ\text{C}$ . Nous avons constaté que, dans les conditions où nous opérons,  $R$  est une fonction univoque de la composition  $\text{O/U}$  et une mesure très précise de celle-ci. L'oxyde étant en équilibre avec un mélange  $\text{CO}-\text{CO}_2$  à 5 % de  $\text{CO}$ , avec  $\text{O/U} = 2,0042$  et  $R = 8,683 \Omega$ , nous envoyons un mélange à 8 % de  $\text{CO}$  qui correspond à  $\text{O/U} = 2,0030$  et  $R = 11,61 \Omega$ ; cette valeur de  $R$  est atteinte en 30 mn environ et reste ensuite remarquablement constante à  $0,01 \Omega$  près. Il en est de même si nous atteignons la composition  $\text{O/U} = 2,0030$  par oxydation. Nous avons effectué également des expériences analogues à l'aide de mélanges  $\text{CO}-\text{CO}_2$  à 9, 10 et 20 % de  $\text{CO}$ ; ce dernier correspond à  $\text{O/U} = 2,0020$ . On peut en conclure étant donné que l'échantillon ne présente pas de porosité ouverte que le temps d'homogénéisation est certainement inférieur à 30 mn lors des oxydations au calorimètre.



Cette démonstration valable pour les compositions  $2,0020 < O/U < 2,0042$ , peut être étendue aux oxydes tels que  $O/U > 2,0020$ , car les coefficients de diffusion sont, soit constant comme le coefficient de diffusion interstitiel  $D^i$ , soit fonction linéaire croissante de  $x$ , comme le coefficient de self-diffusion (<sup>7</sup>).

Certes, nous ne disposons pas de démonstration pour la partie abrupte de la courbe  $-h_{O_2}^M(O/U)$ . Mais si dans ce cas nous ne recueillions pas toute la chaleur de la réaction (1) il faudrait en conclure que  $-h_{O_2}^M$  est encore supérieur à 200 kcal et pour faire la jonction entre ce point et ceux correspondant à la composition  $O/U = 2,0020$  il faudrait nécessairement doter la courbe d'un minimum précédé d'un tronçon de courbe à forte pente.

Ces conclusions sont *a fortiori* valables pour les pastilles de 1 mm d'épaisseur et de 11 mm de diamètre utilisées dans certaines de nos expériences. Mais dans ce cas les différentes pastilles qui sont échelonnées sur une longueur de 80 mm n'ont pas toutes la même composition : les premières consomment plus d'oxygène que les dernières et l'écart atteint jusqu'à 50 %. La composition de chaque pastille pouvant être connue avec précision en fin d'expérience, par analyse à la thermobalance, il est en principe possible de corriger la courbe  $-h_{O_2}^M(O/U)$  expérimentale et d'en déduire celle que nous aurions obtenue si toutes les pastilles avaient constamment une même composition. Mais comme ces corrections ne peuvent qu'augmenter les fortes valeurs de  $-h_{O_2}^M$  mesurées près de  $UO_2$  et rendre le minimum encore plus profond, et qu'elles ne modifient sensiblement pas les valeurs obtenues près de  $O/U = 2,02$ , nous ne les avons pas encore faites. La connaissance de la forme de la courbe, et en particulier l'existence d'un minimum, est en effet à elle seule suffisante pour permettre de faire un choix entre les différents modèles de mécanique statistique qui ont été proposés pour ces oxydes;  $-h_{O_2}^M$  n'étant pas une fonction monotone croissante de  $O/U$ , on ne peut pas supposer que l'incorporation des oxygènes supplémentaires se fasse par le simple remplissage des sites interstitiels vacants. L'existence du minimum oblige à considérer d'autres processus, tels ceux qui ont été discutés au Colloque de Vienne de 1964 (<sup>3</sup>).

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) P. GERDANIAN, J. F. MARUCCO et M. DODÉ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2591.

(<sup>2</sup>) P. GERDANIAN et M. DODÉ, *J. Chim. phys.*, 1965, p. 1010.

(<sup>3</sup>) *Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases* (Technical Reports Series n° 39, I. A. E. A., Vienne, 1965).

(<sup>4</sup>) T. L. MARKIN et R. J. BONES, U. K. A. E. A., Rapport A. E. R. E. R 4042, 1962.

(<sup>5</sup>) K. HAGEMARK, Rapport Kjeller KR-67, 1964.

(<sup>6</sup>) P. GERDANIAN et M. DODÉ, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 171.

(<sup>7</sup>) A. B. AUSKERN et J. BELLE, in *Kinetics of high temperature Processes*, Technology Press et Wiley, 1959, p. 48.



ÉLECTROCHIMIE. — *Les processus initiaux du dépôt cathodique de nickel.*

Note (\*) de MM. JEAN BESSON, JACQUES GUITTON et JEAN VALIGNAT, transmise par M. Louis Néel.

Les processus de dépôt des premières couches de nickel sur substrat d'or ont été étudiés par la méthode des courbes potentiostatiques. Cette étude montre que le courant partiel  $I_{Ni}$  passe par un minimum avant de se stabiliser. Sa décroissance rapide au début est liée à la formation d'hydrogène adsorbé.

Si la réduction d'un ion métallique sur une cathode du métal correspondant est aujourd'hui bien connue du point de vue cinétique, il n'en est pas de même du dépôt des premières couches métalliques sur un support étranger. Nous nous sommes proposés d'étudier, dans le cas du nickel, le stade initial du phénomène, stade pendant lequel les couches déposées présentent des anomalies physicochimiques déjà signalées à plusieurs reprises [(1) à (5)].

Nous utilisons la méthode des courbes potentiostatiques, en enregistrant la variation  $I = f(t)$  du courant d'électrolyse immédiatement après la mise sous tension contrôlée, fixe de l'électrode. La cellule parallélépipédique thermostatée assure l'uniformité de la densité de courant sur toute la surface ( $8,3 \text{ cm}^2$ ) de la cathode. Celle-ci est en or massif poli et séparée de l'anode en platine par un diaphragme poreux. La solution n'est pas agitée pendant l'électrolyse.

L'électrolyte est une solution à pH 2,5 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ , produits R. P. purs pour analyse). Les dépôts de nickel sont alors brillants et durs. Un barbotage d'azote purifié est fait entre les expériences.

La tension est appliquée à l'aide d'un appareil à réponse rapide, le potentiostat Tacussel PRT 20.2 Z à zérostat. Avant chaque expérience, nous nous assurons de la reproductibilité de la tension à l'abandon de la lame d'or. Cette reproductibilité n'est obtenue qu'après une série de prétraitements de nature et de durée rigoureusement contrôlées. Alors seulement, les courbes  $I = f(t)$  sont reproductibles pendant les premiers instants de l'électrolyse, c'est-à-dire pendant le recouvrement de l'or.

La figure 1 a représente le type de courbes potentiostatiques obtenues. Ces courbes sont caractérisées par l'existence d'un minimum bien marqué (ABC) atteint après une durée d'électrolyse variable dépendant de la tension appliquée (de l'ordre de quelques dizaines de secondes vers  $-800 \text{ mV/e. c. s.}$ ). A titre de comparaison, on a tracé (fig. 1 a) la même courbe relative au dépôt de cuivre sur or. Cette courbe ne présente aucune anomalie, l'intensité tendant régulièrement vers sa valeur stationnaire.

La différence de comportement entre le cuivre et le nickel suggère évidemment que, dans le deuxième cas, l'apparition du minimum est



liée à l'existence d'un courant partiel d'hydrogène  $I_H$ . Aucun dégagement gazeux n'étant alors visible, il faut en conclure que l'hydrogène s'adsorbe soit sur l'or soit sur les premières couches de nickel.

D'autres expériences confirment cette interprétation. En effet, lorsque l'électrolyse débute sur du nickel qui vient d'être déposé, donc qui contient de l'hydrogène, la courbe  $I = f(t)$  décroît régulièrement (*fig. 1 b*), alors

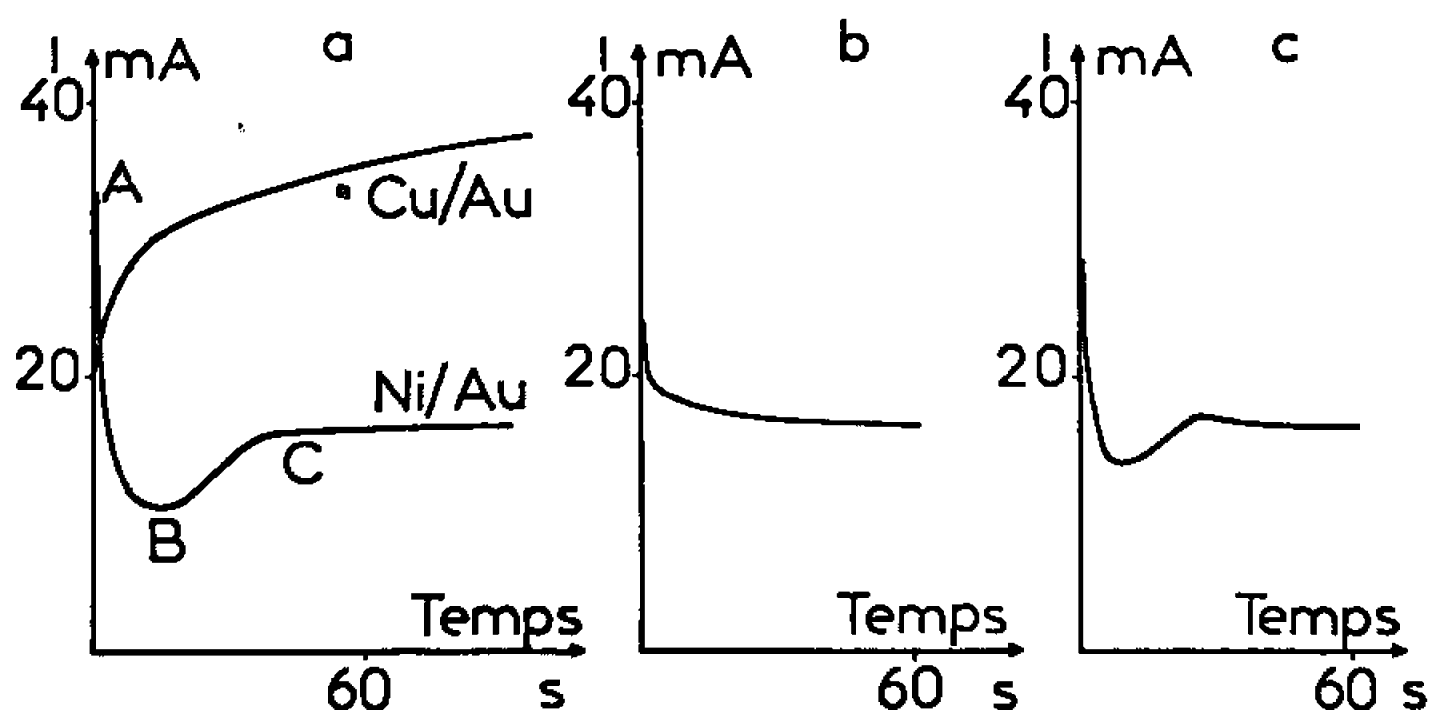


Fig. 1. — Variation en fonction du temps du courant d'électrolyse pour un dépôt potentiostatique de nickel ( $E_c = -795$  mV/e. c. s.) ou de cuivre ( $E_c = +40$  mV/e. c. s.) à  $28^\circ\text{C}$ .

Électrolyte : solution de  $\text{NiSO}_4$ , 0,9 M;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,4 M;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , q. s. p. pH 2,5 et  $\rho = 24 \Omega \cdot \text{cm}$  ou de  $\text{CuSO}_4$ , 0,9 M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , q. s. p., pH 2,5 et  $\rho = 24 \Omega \cdot \text{cm}$ .

(a) Dépôts de nickel sur or et de cuivre sur or.

(b) Dépôt de nickel sur nickel hydrogéné.

(c) Dépôt de nickel sur nickel dégazé.

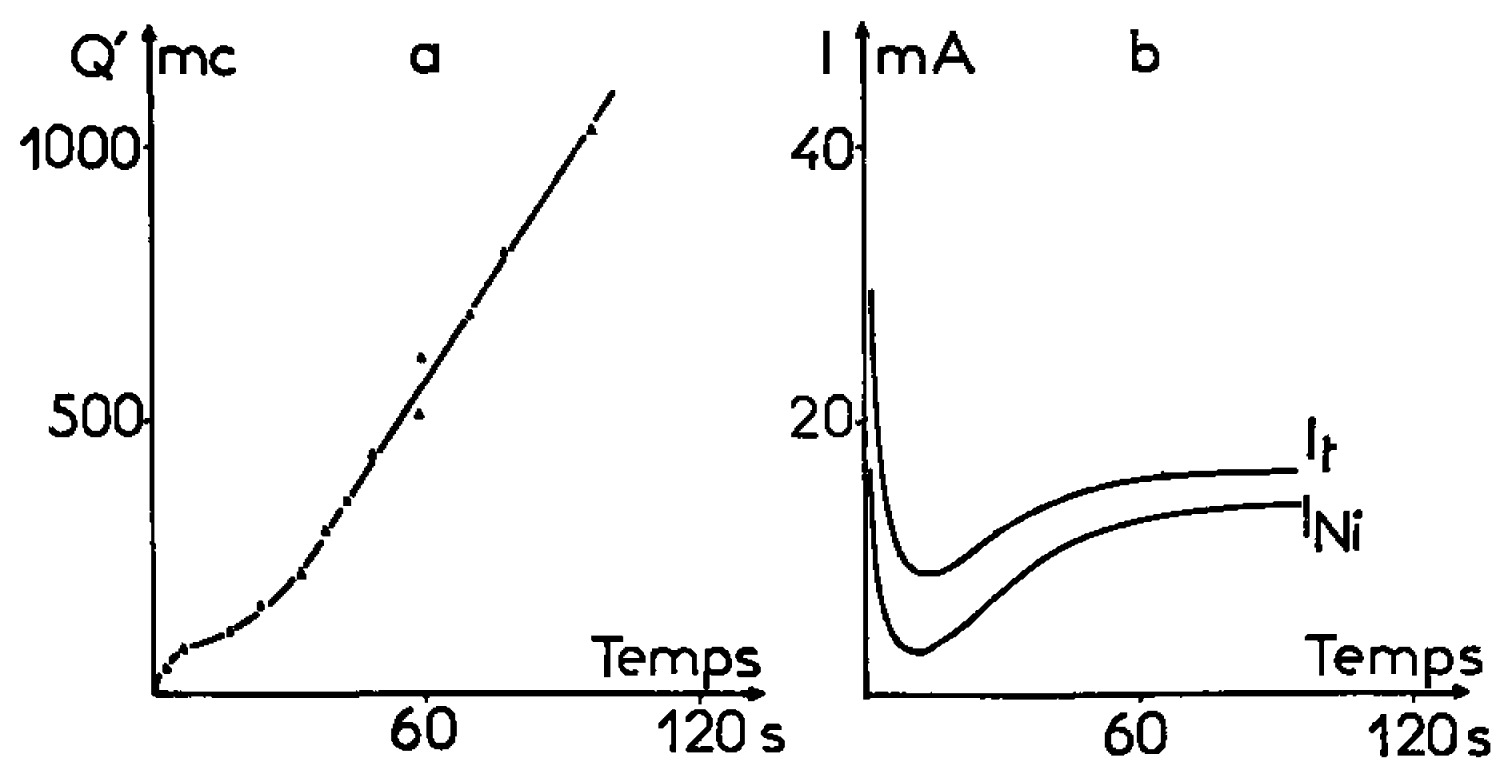


Fig. 2.

(a) Variation en fonction du temps de  $Q'$ ;

(b) Variation en fonction du temps de  $I_t$  et  $I_{Ni}$  obtenus par dérivation des courbes  $Q(t)$  et  $Q'(t)$ .

que sur une électrode recouverte de nickel dégazé, cette courbe présente à nouveau un minimum (*fig. 1 c*).

Le résultat de cette dernière expérience montre, en outre, que ce minimum n'est pas le fait d'une variation de surface géométrique consécutive au dépôt de nickel sur l'or, ni celui d'une modification de surtension de l'hydrogène lorsque le substrat change progressivement de nature.



Pour expliquer cette influence de l'hydrogène, nous avons étudié la variation, en fonction du temps, de l'intensité partielle  $I_{Ni}$  correspondant au dépôt du nickel seul. Dans ce but, nous avons fait une série d'électrolyses potentiostatiques de durées différentes  $t$  et correspondant chacune à une quantité d'électricité  $Q$  déterminée. Immédiatement après l'électrolyse, chaque dépôt est dissous anodiquement de manière intensiostatique, la fin de cette dissolution étant contrôlée par potentiométrie (coulométrie intensiostatique).

Nous avons vérifié par ailleurs à l'aide d'une méthode d'analyse spectrophotométrique, que la quantité d'électricité  $Q'$  utilisée dans cette deuxième phase correspond uniquement au nickel. La courbe  $Q' = f(t)$  (*fig. 2 a*) représente alors la quantité de nickel déposé au temps  $t$  d'électrolyse. La dérivation de cette courbe conduit (*fig. 2 b*) à la variation dans le temps du courant  $I_{Ni}$  pendant le dépôt cathodique de nickel. On constate, en comparant les figures 1 *a* et 2 *b*, que le minimum de la courbe  $I_{total} = f(t)$  est dû à un minimum de la courbe  $I_{Ni} = f(t)$ .

L'existence de ce minimum montre que le dépôt potentiostatique de nickel sur une lame non hydrogénée est considérablement freiné dans son déroulement initial. Dans la première phase (partie AB de la figure 1 *a*),  $I_H$  très élevé est accompagné d'un processus de diminution de  $I_{Ni}$ .

Deux possibilités sont à envisager :

— ou bien l'hydrogène adsorbé en grande quantité bloque momentanément la surface pour tout autre processus ;

— ou encore le fort courant partiel  $I_H$  provoque une augmentation momentanée du pH au contact immédiat de l'électrode, diminuant l'activité des ions  $Ni^{2+}$  par précipitation d'hydroxyde [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)] et abaissant ainsi par polarisation de concentration le courant partiel  $I_{Ni}$ . Nous n'avons cependant décelé aucune passivation des premières couches de nickel.

Cette étude sera poursuivie et étendue au cas d'autres métaux.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) P. CHEZEL, R. GIRARD et J. LE GUILLERM, *Colloque international sur les techniques des mémoires*, Paris, 1965.

(<sup>2</sup>) C. LE MEHAUTE et E. ROCHER, *Colloque international sur les techniques des mémoires*, Paris, 1965.

(<sup>3</sup>) A. BRENNER, *Electrodeposition of alloys*, New York, Academic Press, II, 1963, p. 239.

(<sup>4</sup>) A. T. VAGRAMYAN et T. A. FATUEVA, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 1030.

(<sup>5</sup>) H. DAHMS et I. M. CROLL, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 771.

(<sup>6</sup>) H. DAHMS, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 1964, p. 5.

(<sup>7</sup>) J. MATULIS et R. SLIZYS, *Electrochim. Acta*, 8, 1964, p. 1117.

(Laboratoire de Couches minces magnétiques,  
Service recherche matériaux de S. I. B. G. E. au C. E. N.,  
Service Électronique,  
Grenoble, Isère.)



MAGNÉTOOPTIQUE CHIMIQUE. — *Dispersion rotatoire magnétique dans les régions d'absorption de combinaisons organiques.* Note (\*) de MM. **BERNARD BRIAT** et **MICHEL LE LIMOUX**, présentée par M. René Lucas.

Nous montrons que la dispersion rotatoire magnétique en région d'absorption (D. R. M.) ne s'applique pas aux seuls ions paramagnétiques des métaux des séries de transition. Il est également possible d'étudier des combinaisons organiques diamagnétiques très absorbantes. Nous avons tracé les spectres de composés hétérocycliques et d'hydrocarbures aromatiques. Il apparaît que l'effet Cotton le plus notable de d'acridine est d'un signe contraire à celui des cétones aliphatiques et qu'il est environ 400 fois plus intense.

*Mode opératoire. Difficultés rencontrées.* — Les caractéristiques de notre spectropolarimètre photoélectrique ont déjà été décrites [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. D'une part, on compense manuellement ou automatiquement l'angle de rotation du solvant ou de la solution par une rotation égale et de signe opposé. D'autre part, on dispose de deux aimants permanents montés en opposition, les différences de potentiel magnétique  $Hl$  et  $H'l'$  entre les extrémités des deux cuves étant voisines et de signe opposé. Les polariseurs étant initialement croisés, remplissons la première cuve de solution (concentration  $c$  et masse spécifique  $d$ ) et la seconde de solvant (masse spécifique  $ds$ ). Si  $k$  désigne le rapport  $H'l'/Hl$ , l'angle mesuré est

$$(1) \quad \alpha = Hlc[\Lambda] + Hl[\Lambda_s](d-c-kds),$$

$[\Lambda]$  et  $[\Lambda_s]$  désignant les pouvoirs rotatoires magnétiques spécifiques du soluté et du solvant.

Ainsi,  $\alpha$  ne serait-il proportionnel à  $[\Lambda]$  que si  $k$  était ajusté, pour une solution donnée, de façon à annuler le facteur  $(d-c-kds)$ . En pratique, on peut s'affranchir de ce terme correctif lorsque  $[\Lambda]$  est très grand devant  $[\Lambda_s]$ . Dans le cadre de la présente Note, cette condition est toujours réalisée.

En région d'absorption, la concentration est choisie de façon que la densité optique  $\varepsilon cl$  de la solution soit de l'ordre de 1. Dans ces conditions, la formule (1) se réduit à l'expression

$$(2) \quad \alpha \propto H \frac{[\Lambda]_M}{\varepsilon},$$

où  $[\Lambda]_M$  désigne le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire du soluté et  $\varepsilon$  son coefficient d'extinction molaire pour la longueur d'onde d'absorption maximale.

Quand on considère un effet Cotton (<sup>3</sup>) entre deux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  on a de la même façon

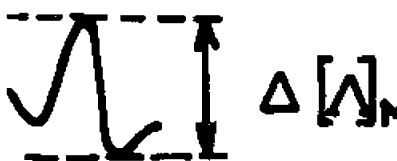

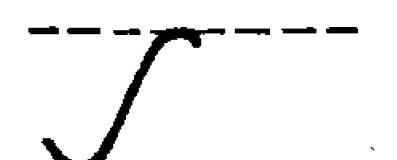

$$\Delta\alpha \propto H \frac{\Delta[\Lambda]_M}{\varepsilon} = KH.$$

Ainsi est-il possible d'étudier des solutions très absorbantes, à condition que  $\Delta[\Lambda]_M$  soit lui-même très grand.



A titre indicatif, nous avons calculé le rapport  $K$  à partir des données expérimentales, pour deux solutions ioniques et deux solutions de molécules organiques (tableau I). Ces résultats confirment les observations expérimentales. Il apparaît ainsi, *a posteriori*, que le cas du chlorure de praséodyme était particulièrement favorable.

Tableau I.

Echantillon	Effet Cotton	$\Delta[\Lambda]_M$	$\epsilon$	$K$
Acridine		44 000	8 000	5,5
Acétone		113	16	7
Cobalt chlorure hydraté		62	4,5	14
Praséodyme chlorure		550	10	55

$K$ , rapport entre l'amplitude d'un effet Cotton et la valeur du coefficient d'extinction molaire pour la longueur d'onde du maximum d'absorption.

*Résultats expérimentaux.* — Nos courbes présentent la dispersion, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , d'un signal  $i$  proportionnel à l'angle de rotation (domaine spectral : 3 000-4 000 Å, incluant les transitions  $n \rightarrow \pi^*$ ).

— La figure 1 représente la D. R. M. de l'acridine et de la phénazine dans l'éthanol. Nous avons enregistré sur le même diagramme la courbe de dispersion de la solution et celle du solvant. Leur position relative est connue à environ  $10^{-3}$  deg près, si bien que l'erreur relative sur  $[\Lambda]_M$  peut être très grande dès qu'on est à une centaine d'angströms du centre de la bande d'absorption, c'est-à-dire lorsque les deux courbes sont presque confondues.

— Les résultats obtenus pour les solutions de naphthalène, quinoléine et anthracène sont tout à fait comparables à ceux que nous reportons dans cette Note.

— Dans tous les cas, les courbes de D. R. M. traduisent la structure vibrationnelle observée pour ces composés en spectroscopie d'absorption. La phénazine a été étudiée dans différents solvants : éthanol, chloroforme, cyclohexane, dioxane. Comme en absorption, on observe un déplacement des effets Cotton vers les faibles longueurs d'onde quand on considère des solvants de plus en plus polaires.



— Dans le cas d'une solution alcoolique d'acridine ( $c = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ g.ml}^{-1}$ ) nous avons effectué les mesures manuellement et reproduit la même courbe une dizaine de fois aux erreurs expérimentales près. L'amplitude du pic le plus intense (entre 3560 et 3680 Å) est déterminée à environ 2 % près.

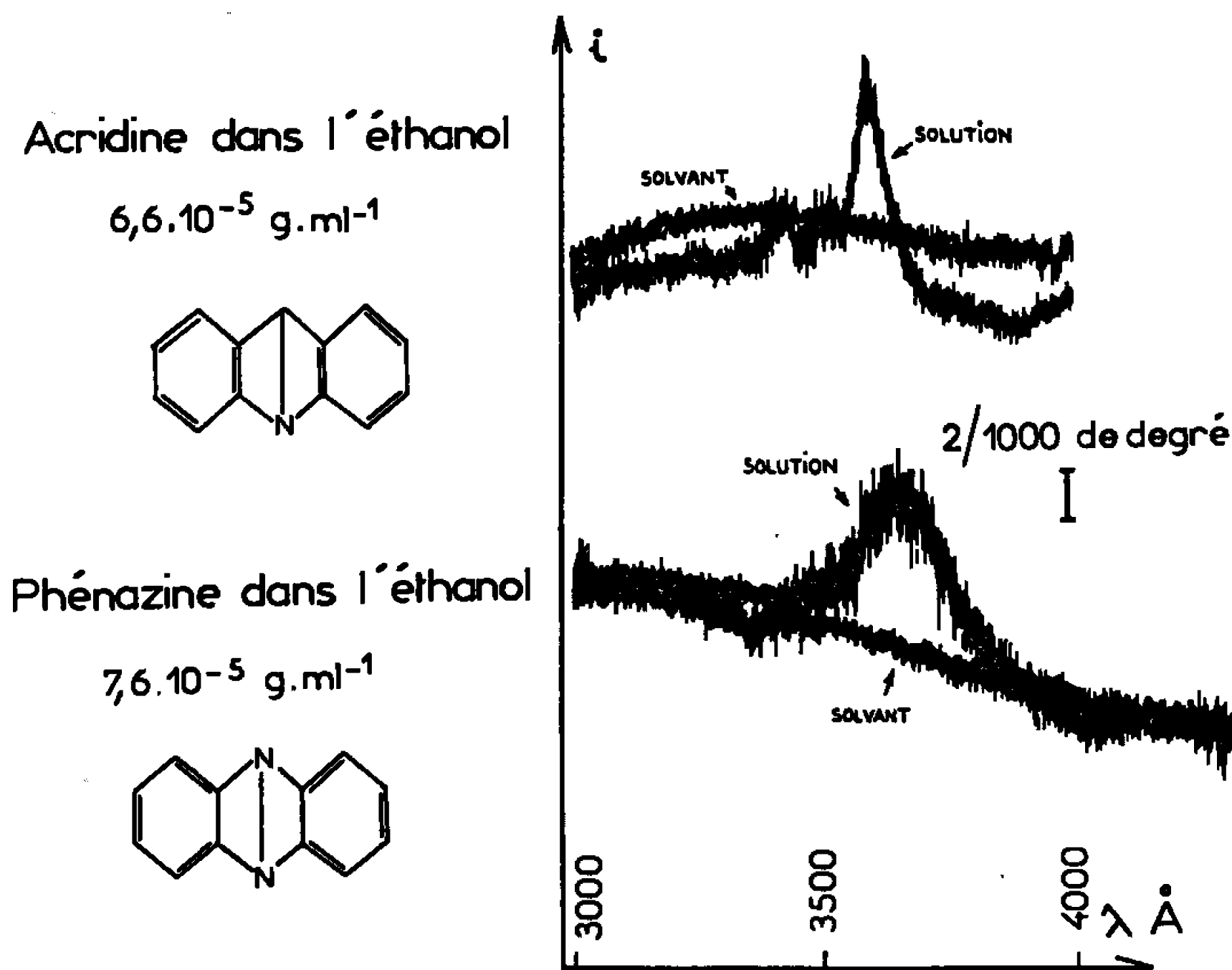


Fig. 1. — Enregistrement des spectres de l'acridine et de la phénazine dans l'éthanol.

— Nous avons consigné nos résultats numériques dans le tableau II et la figure 2 représente la courbe de dispersion de  $[\Lambda]_M$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Il apparaît que les pics de cette courbe correspondent assez exactement à ceux de la courbe d'absorption.

*Conclusion.* — Il est maintenant établi que le domaine de la chimie organique est accessible à la D. R. M. On peut envisager l'étude de combi-

TABLEAU II.

$[\Lambda]_M$  de l'acridine en fonction de  $\lambda$  ( $\lambda$  en angströms).

$[\Lambda]_M$  en  $10^{-3} \text{ deg.Oe.}^{-1} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .

$\lambda$ .	$10^{-3} [\Lambda]_M$ .	$\lambda$ .	$10^{-3} [\Lambda]_M$ .	$\lambda$ .	$10^{-3} [\Lambda]_M$ .	$\lambda$ .	$10^{-3} [\Lambda]_M$ .
3 100...	0,83	3 300...	0,47	3 500...	9,92	3 700...	1,81
20...	—	20...	3,29	20...	15,51	20...	1,42
40...	0,38	40...	5,09	40...	28,54	40...	1,59
60...	—	60...	5,71	60...	47,66	60...	1,57
80...	—2,84	80...	16,66	80...	45,06	80...	1,21
3 200...	—5,14	3 400...	15,07	3 600...	30,91	5 800...	0
20...	0	20...	6,12	20...	15,64	20...	—1,00
40...	—1,50	40...	5,17	40...	6,77	40...	—1,49
60...	—4,92	60...	11,07	60...	3,90	60...	—0,82
80...	—1,93	80...	11,33	80...	3,67	80...	+2,26



naisons très absorbantes et il est possible de mettre en évidence des effets Cotton dont l'amplitude est de l'ordre de grandeur du bruit de l'appareil.

Il est particulièrement intéressant de comparer le spectre de l'acridine à ceux que nous avons déjà publiés pour des cétones aliphatiques. Ceux-ci ont en effet fait l'objet de tentatives d'interprétation et il semble qu'il y ait des divergences de vues entre les théoriciens [(<sup>1</sup>), (<sup>5</sup>)]. On peut en particulier se demander quelle doit être la forme des effets Cotton pour des combinaisons dans lesquelles l'effet Zeeman ne joue aucun rôle.

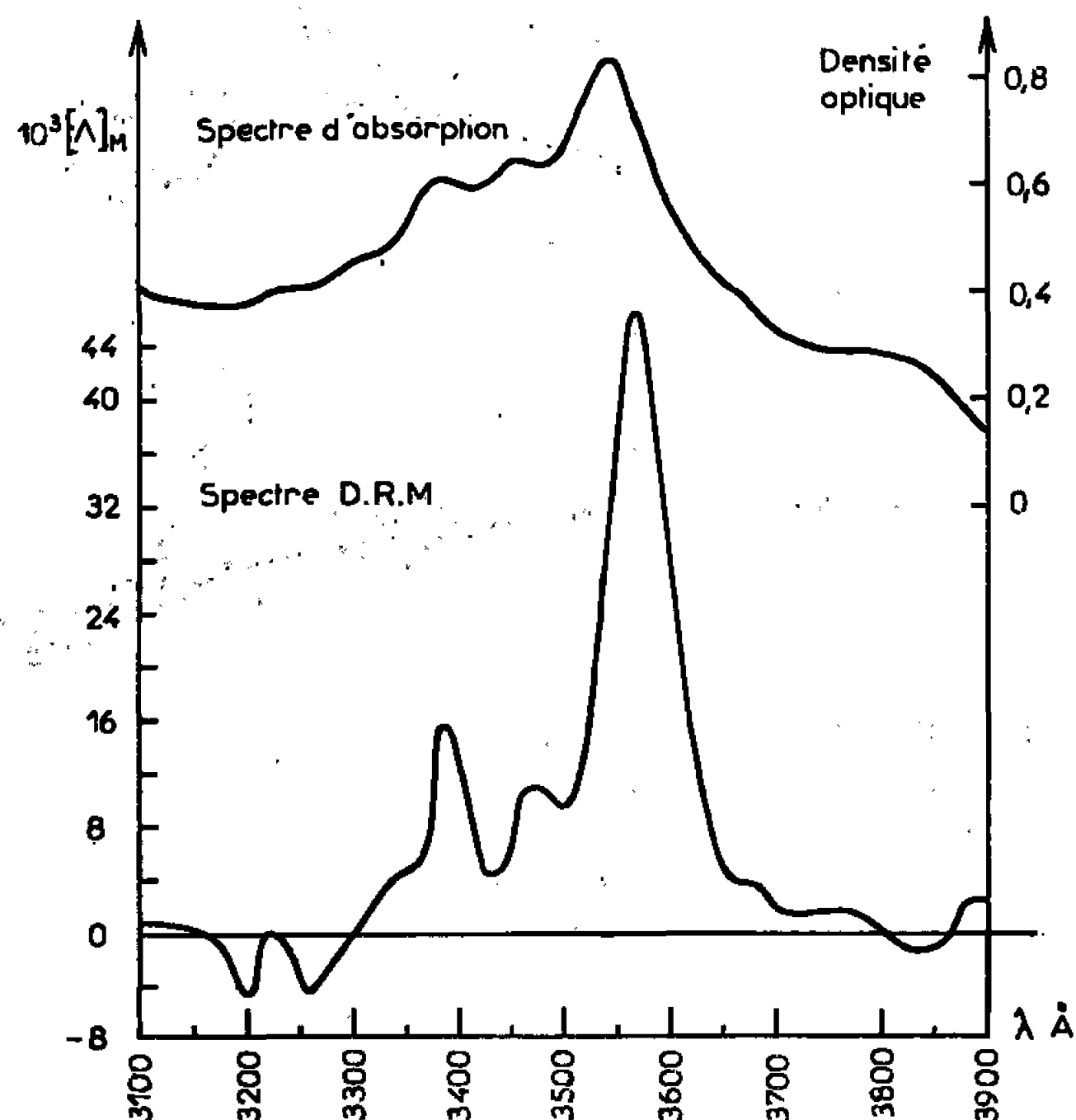


Fig. 2. —  $[\Lambda]_M = f(\lambda)$  pour l'acridine dans l'éthanol.

Il est encore difficile de répondre à cette question; en effet, le spectre de l'acridine est fort complexe (structure vibrationnelle) et il est malheureusement nécessaire de préjuger de la forme des différentes composantes pour l'interpréter. On peut toutefois affirmer que *l'effet le plus notable dans l'acridine est de signe contraire de celui des cétones aliphatiques*. Par ailleurs, le rapport des différences d'amplitude maximale  $\Delta[\Lambda]_M$  est de l'ordre de 400. C'est dire que, en région d'absorption, *le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de l'acétone est très faible devant celui de l'acridine*.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) B. BRIAT, M. BILLARDON et J. BADOZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3440.

(<sup>2</sup>) B. BRIAT, M. BILLARDON, J. BADOZ et J. LORIER, *Analy. Chim. Acta* (sous presse).

(<sup>3</sup>) L'expression « effet Cotton » est utilisée ici dans un sens très large. Il faut comprendre par là toute modification brutale de la pente de la courbe  $[\Lambda]_M = f(\lambda)$  sans préjuger du type de courbe observé.

(<sup>4</sup>) A. BUSH, Communication personnelle.

(<sup>5</sup>) BUCKINGHAM, Communication personnelle.



MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la variation avec la température de recuit de l'amortissement interne du nickel fortement déformé.* Note (\*) de MM. BERNARD DUBOIS et OMOURTAGE DIMITROV, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures d'amortissement interne sous champ magnétique ont été utilisées pour préciser le comportement, au cours des traitements thermiques, du nickel écroui. On observe, entre 20 et 300°C, une décroissance de cette grandeur traduisant un ancrage progressif des dislocations. La recristallisation s'accompagne d'une augmentation importante de frottement interne qui diminue à nouveau lorsqu'elle est achevée.

Dans une Note précédente, nous avons montré que, sous champ magnétique, l'amortissement interne du nickel bien recuit était en relation avec la teneur globale en impuretés (<sup>1</sup>). On peut attribuer cet effet à un ancrage plus ou moins important des dislocations. Nous avons cherché à utiliser les mesures d'amortissement interne pour l'étude des phénomènes qui interviennent au cours du recuit du nickel écroui et qui peuvent provoquer des modifications de la densité ou de la mobilité des dislocations.

Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de fils de 200 mm de longueur et de 0,55 mm de diamètre. Ils ont été obtenus par tréfilage à la température ordinaire, le taux de réduction de section étant de 80 %. Les traitements thermiques, effectués sous atmosphère d'argon, consistent en une série de recuits isochrones cumulatifs d'une durée de 1 h, à des températures comprises entre 20 et 1100°C. Après refroidissement lent dans le four, nous effectuons sur des fils semblables traités simultanément, d'une part, la détermination du frottement interne et d'autre part, une mesure de la résistivité électrique à 20,3°K. Pour certains échantillons, nous avons également déterminé les valeurs du champ coercitif  $H_c$  et de la perméabilité maximale  $\mu_{\max}$ . Les mesures de frottement interne sont réalisées à la température ordinaire, au moyen d'un pendule de torsion, sous champ magnétique continu de 300 Oe. La fréquence est de 2 Hz et les valeurs du frottement interne  $Q^{-1}$  sont relevées pour une amplitude de déformation de la fibre externe de  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Les figures 1 et 2 donnent les variations, au cours des recuits, de l'amortissement interne  $Q^{-1}$  et de la résistivité électrique  $\rho_{11} = \rho_{20,3^\circ K} / \rho_{294^\circ K}$  d'échantillons de nickel de puretés différentes. Le métal électrolytique B est un nickel commercial de pureté voisine de 99,94 % dont nous avons précédemment étudié les propriétés (<sup>2</sup>). Le nickel électrolytique D est un métal de haute pureté, choisi parmi les plus purs dont nous disposions et de titre voisin de 99,998 % (le rapport des résistivités à 294 et 20,3° K est égal à  $26 \cdot 10^{-4}$ ). Après déformation, nous observons un frottement interne plus élevé dans le cas du métal le plus pur. L'allure des courbes de recuit permet de distinguer, pour les deux métaux, quatre domaines



de variation du frottement interne. Le premier, entre la température ordinaire et 300°C environ, correspond à une diminution des deux propriétés étudiées. Nous observons ensuite, une chute importante de résistivité accompagnée d'un maximum du frottement interne. Puis, entre 500 et 900°C, les grandeurs mesurées varient de façon irrégulière. Enfin, au-delà de 900°C, la résistivité électrique reste constante alors que le frottement interne augmente progressivement. En ce qui concerne les variations

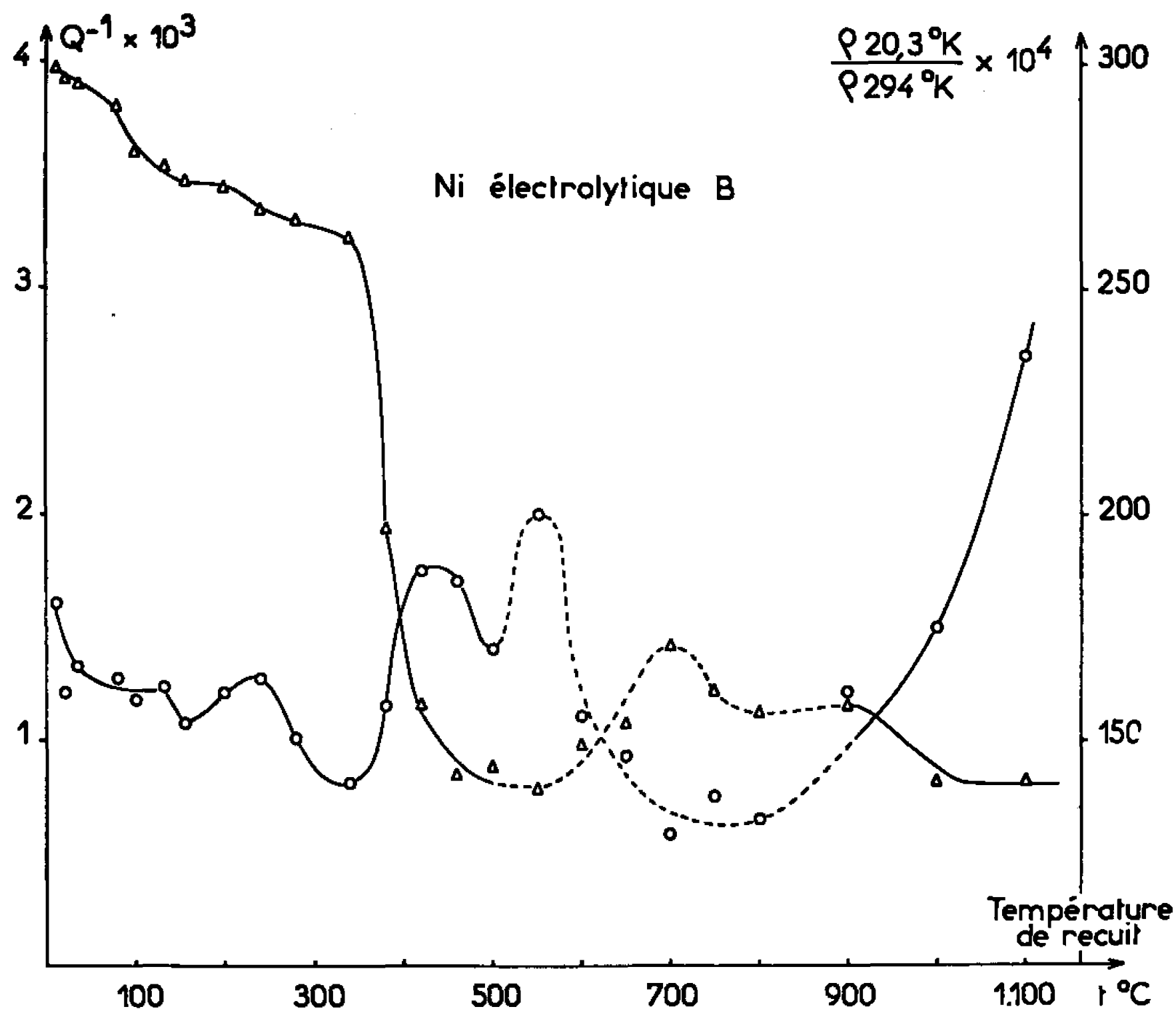


Fig. 1. — Variations comparées de l'amortissement interne  $Q^{-1}$  (-O-O-O-) et du rapport  $\rho_{20,3^\circ K} / \rho_{294^\circ K}$  (-Δ-Δ-Δ-) en fonction de la température de recuit (nickel de titre 99,94 %).

observées entre 500 et 900°C, nous pensons pouvoir les attribuer à un effet des impuretés. Au-dessus de 900°C, l'augmentation de frottement interne semble liée au grossissement du grain du métal.

Nous discuterons plus particulièrement les phénomènes qui se produisent à des températures inférieures à 500°C. La décroissance de l'amortissement interne, observée entre 20 et 300°C environ pour les deux nuances de nickel, accompagne une diminution de la résistivité électrique. Dans le même domaine de températures, les propriétés magnétiques (champ coercitif  $H_c$  ou perméabilité maximale  $\mu_{max}$ ) ne présentent pas de variations [(3), (4)]. Il est possible d'interpréter cette décroissance de l'amortissement interne :

— soit par une élimination des dislocations ou un réarrangement susceptible de diminuer leur mobilité (5);



— soit par une migration de défauts ponctuels qui viendraient ancrer les dislocations <sup>(6)</sup>.

Quelques observations effectuées dans le microscope électronique sur du métal B fortement laminé montrent que la taille des cellules d'écroutissage n'évolue pas sensiblement par recuit entre la température ambiante et 200°C. Nous sommes donc conduits à rejeter la première hypothèse. Par contre, la seconde permet d'expliquer à la fois la décroissance du

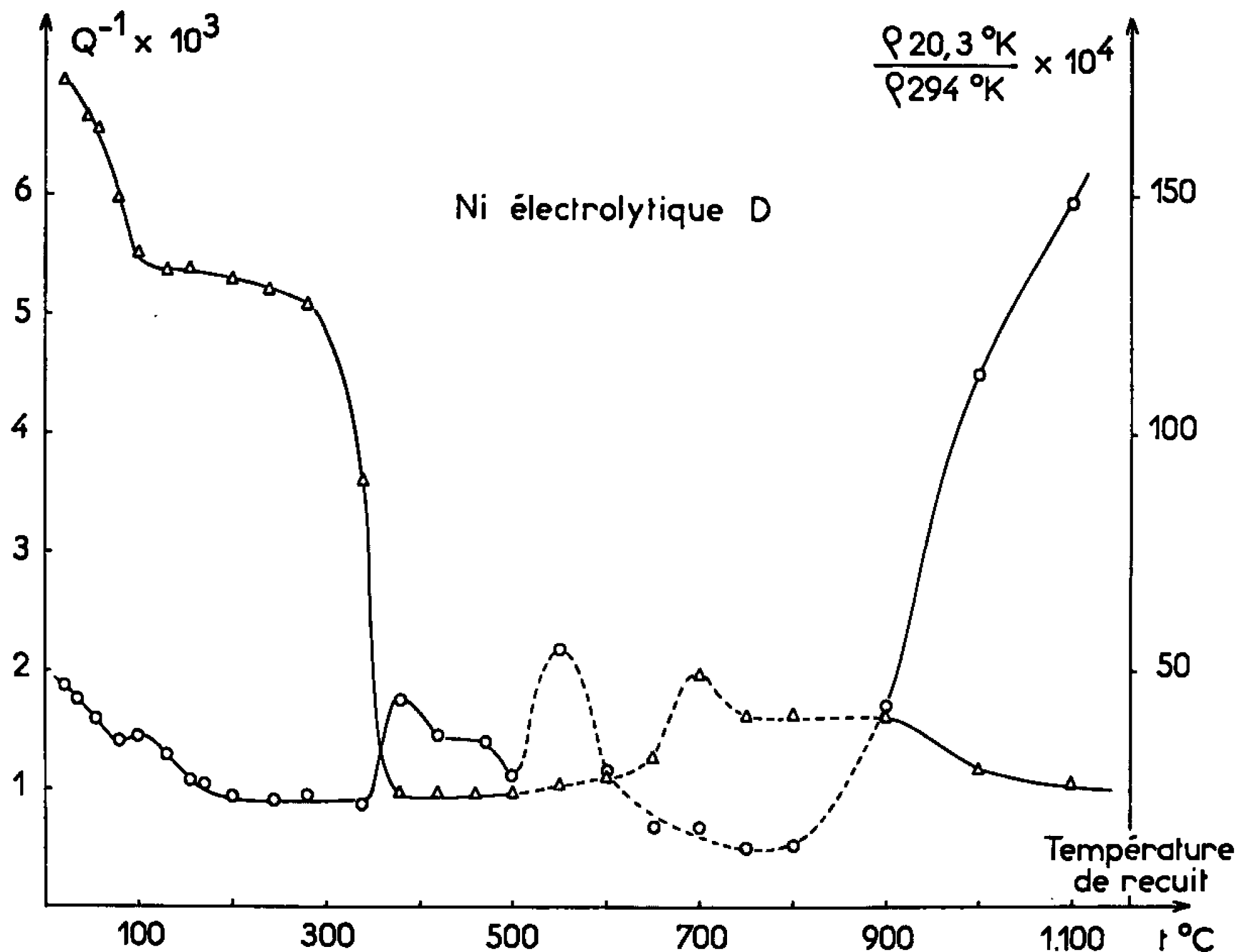


Fig. 2. — Variations comparées de l'amortissement interne  $Q^{-1}$  (—O—O—O—) et du rapport  $\frac{\rho_{20,3^{\circ}\text{K}}}{\rho_{294^{\circ}\text{K}}}$  (—Δ—Δ—Δ—) en fonction de la température de recuit (nickel de titre 99,998 %).

rapport  $\frac{\rho_{20,3^{\circ}\text{K}}}{\rho_{294^{\circ}\text{K}}}$  due à l'élimination des défauts ponctuels et la diminution du frottement interne résultant de l'ancrage des dislocations par ces défauts. Une étude plus détaillée des courbes permet de supposer l'existence, dans la variation de l'amortissement interne du métal électrolytique B, d'une légère anomalie vers 130°C. Une seconde plus marquée vers 240°C, correspond à une diminution de résistivité. De même, une anomalie de frottement interne semble apparaître vers 100°C dans le cas du nickel électrolytique D alors que celle de 240°C a disparu, aussi bien sur la courbe d'amortissement interne que sur celle de résistivité électrique. Si l'on adopte pour cette disparition l'explication proposée par Clarebrough <sup>(7)</sup> et Simson <sup>(8)</sup>, on est amené à attribuer l'anomalie de frottement interne de 240°C à une migration des lacunes vers les dislocations, dans le cas du métal le moins pur.



Entre 300 et 400°C, nous observons une chute brutale du champ coercitif  $H_c^{(3)}$  et une diminution importante de la résistivité. Les rayons X et la micrographie optique permettent d'attribuer ces variations à la recristallisation du nickel. Ce phénomène se manifeste également par un pic d'amortissement interne dont le sommet correspond à la recristallisation complète. La partie ascendante du pic traduit l'augmentation de la fraction de métal recristallisé dans laquelle les dislocations ont une mobilité plus grande. Au-delà de la température de complète recristallisation, la chute de frottement interne peut être attribuée, soit à une élimination plus complète des dislocations <sup>(9)</sup>, soit à leur ancrage mutuel dans les grains qui viennent de recristalliser <sup>(10)</sup>.

*En résumé*, les mesures d'amortissement interne sous champ magnétique permettent de suivre les phénomènes qui se produisent par recuit dans le nickel entre la température ambiante et 1100°C. Pour des températures légèrement supérieures à la température ambiante, le frottement interne présente une décroissance qu'on peut attribuer à une interaction entre les défauts ponctuels et les dislocations. La recristallisation se traduit par un pic d'amortissement interne que nous avons interprété par des modifications de la densité et la mobilité des dislocations.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) B. DUBOIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 433.

(2) B. DUBOIS et O. DIMITROV, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 605.

(3) B. DUBOIS et F. DABOSI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1522.

(4) B. DUBOIS et O. DIMITROV, Communication aux *Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie*, Paris, 1965.

(5) A. S. NOWICK, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 312.

(6) A. GRANATO, A. HIKATA et K. LÜCKE, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 470.

(7) L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES, M. H. LORETTO et G. W. WEST, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 797.

(8) P. SIMSON et R. SIZMANN, *Z. Naturf.*, 17 a, 1962, p. 596.

(9) R. KAMEL et E. A. ATTIA, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 1047.

(10) P. M. ROBINSON et P. N. RICHARDS, *Phil. Mag.*, 11, 1965, p. 407.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Action du carbone en solution solide dans le fer de haute pureté sur la mobilité des parois de domaines ferromagnétiques.*  
Note (\*) de M. GÉRARD BLANC, présentée par M. Georges Chaudron.

En suivant les variations de perméabilité magnétique dans le fer de haute pureté, nous avons observé l'influence de la répartition du carbone sur l'amplitude de déplacement des parois de domaines ferromagnétiques soumises à un champ alternatif.

Les atomes de carbone en insertion dans le fer  $\alpha$  se répartissent d'une manière différente à l'intérieur et à l'extérieur d'une paroi de domaines. Nous nous proposons d'étudier leur action sur l'amortissement des vibrations de ces parois en fonction de la température.

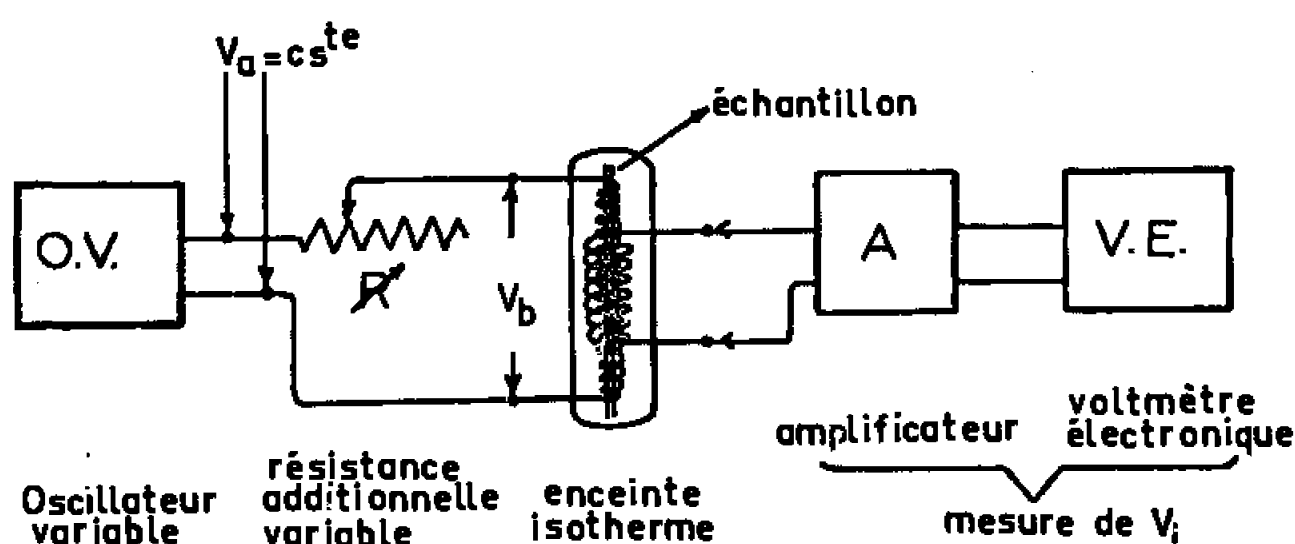


Fig. 1. — Schéma de l'installation.

Le schéma de notre installation est représenté par la figure 1. L'échantillon étudié constitue le noyau d'un transformateur linéaire enfermé dans une enceinte de cuivre. Un oscillateur variable fournit un courant primaire alternatif d'intensité maximale constante créant un champ magnétique alternatif de quelques millierstedts. La tension recueillie aux bornes de l'enroulement secondaire est mesurée après amplification grâce à un voltmètre électronique. Elle constitue une mesure relative de la perméabilité magnétique du noyau, c'est-à-dire une mesure de l'amplitude moyenne du déplacement des parois (<sup>1</sup>). Les mesures sont effectuées au refroidissement, les pertes de chaleur de l'enceinte par rayonnement se faisant alors de façon homogène.

Les échantillons utilisés proviennent de trois nuances différentes :

- fer électrolytique fondu : code E. F.;
- fer de zone fondue verticale : » J. 9;
- fer de zone fondue horizontale : » J. F. 5.

Les fils échantillons, scellés sous vide dans des ampoules de silice, sont recuits à 720°C pendant 15 h puis trempés à l'eau à 0°C avant d'être introduits dans le transformateur.



Une première série d'essais est effectuée sur ces échantillons, la fréquence du champ étant égale à 20 Hz. Les figures 2 *a* (E. F.), 2 *b* (J. 9.) et 2 *c* (J. F. 5) montrent que la perméabilité augmente avec la température. Cette augmentation est linéaire pour les températures faibles, inférieures à 60°C, et pour les températures supérieures à 100°C. Cette variation est due à l'accroissement normal de la mobilité des parois de domaines avec la température. Entre 60 et 100°C, nous notons une augmentation plus rapide de la perméabilité. Nous pouvons ainsi séparer chaque courbe en trois zones.

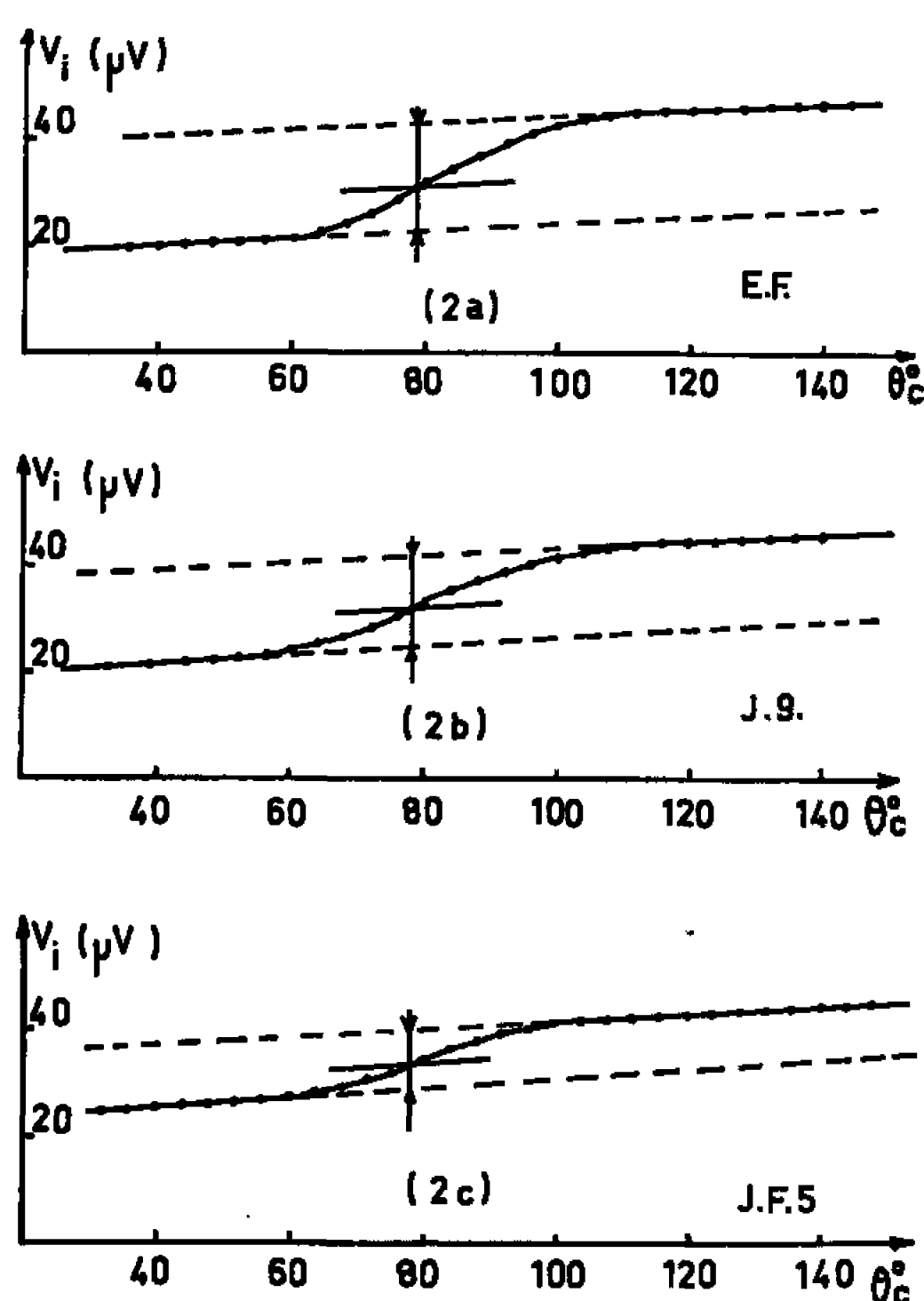


Fig. 2.

Fig. 2. — Courbes  $V_i = f(\theta_c)$  relatives aux trois nuances de fer E. F. (2 *a*); J. 9 (2 *b*); J. F. 5 (2 *c*).

(Fréquence du champ :  $f = 20$  Hz,  $V_a = 0,00020$  V.)

Fig. 3. — Courbes relatives à l'échantillon J. F. 5 tracées pour différentes fréquences ( $V_a = 0,00020$  V).

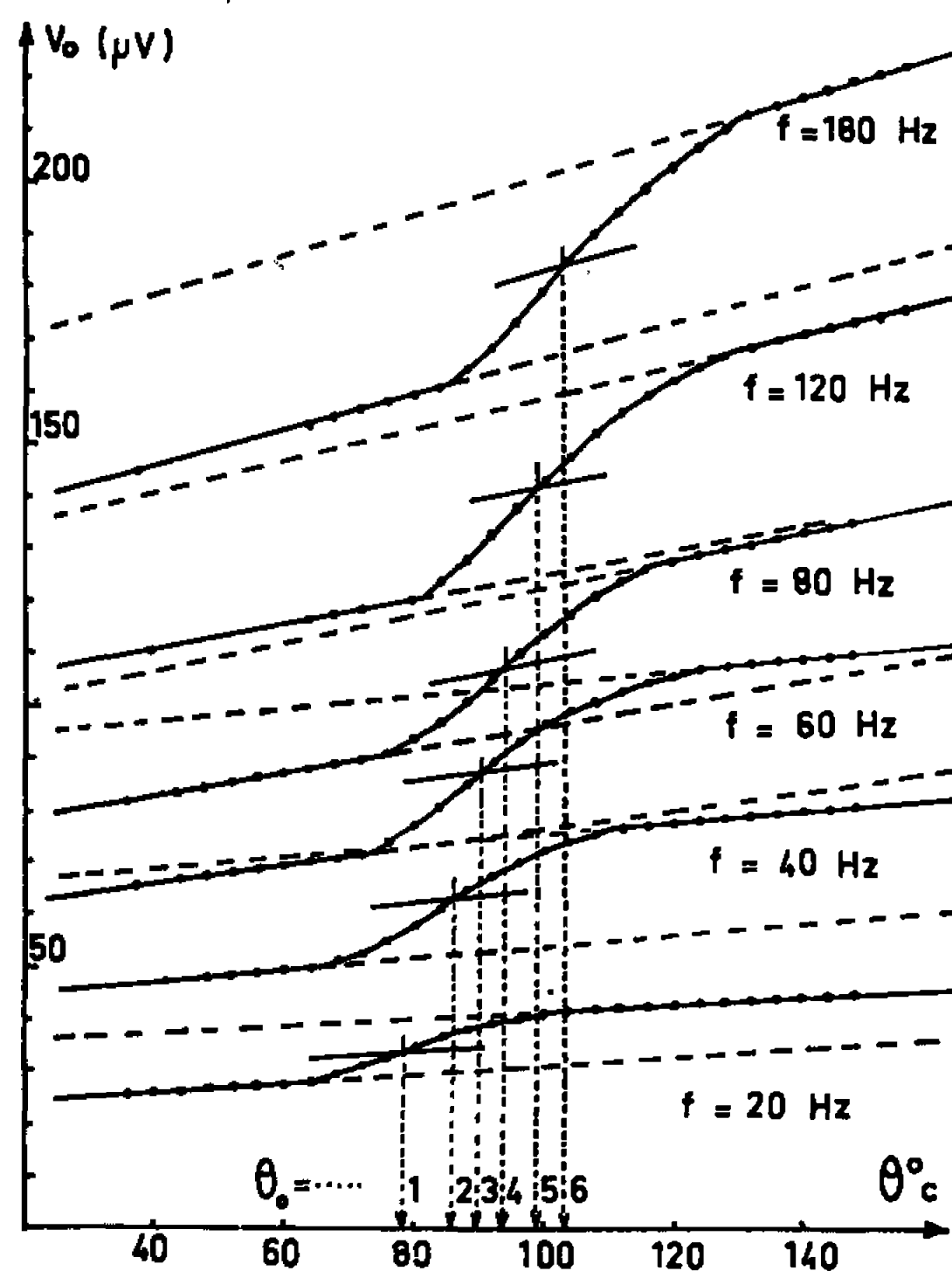


Fig. 3.

**ZONE I : Températures supérieures à 100°C.** — Dans ce domaine, la diffusion des atomes de carbone rencontrés par les parois en mouvement se fait en phase avec le champ magnétique. Le carbone gênant le moins possible le mouvement des parois, on notera des valeurs relativement importantes de la perméabilité et ces valeurs seront peu différentes pour les trois échantillons.

**ZONE II : Températures inférieures à 60°C.** — Dans ce domaine, les atomes de carbone en insertion n'auront pas le temps de se réorienter pendant une demi-période et tendront par conséquent à stabiliser les parois de domaines. Ceci explique les valeurs relativement plus faibles



de la perméabilité magnétique. Il est à remarquer que ces valeurs sont plus faibles lorsque l'échantillon est moins pur (*fig. 2 a*).

ZONE III. — Dans ce domaine intermédiaire, les interstitiels peuvent se déplacer mais la vitesse de diffusion commence à devenir trop faible et leur mouvement ne se fait pas en phase avec celui des parois. La perméabilité magnétique ne varie pas linéairement et sa variation dans ce domaine peut être reliée à la concentration du carbone en solution <sup>(2)</sup>.

Nous supposons que le phénomène est déterminé par la loi de diffusion du carbone interstitiel dans le fer  $\alpha$ . Si  $\tau$  représente le temps de relaxation du carbone et si l'on note que le mouvement des interstitiels, lorsqu'il

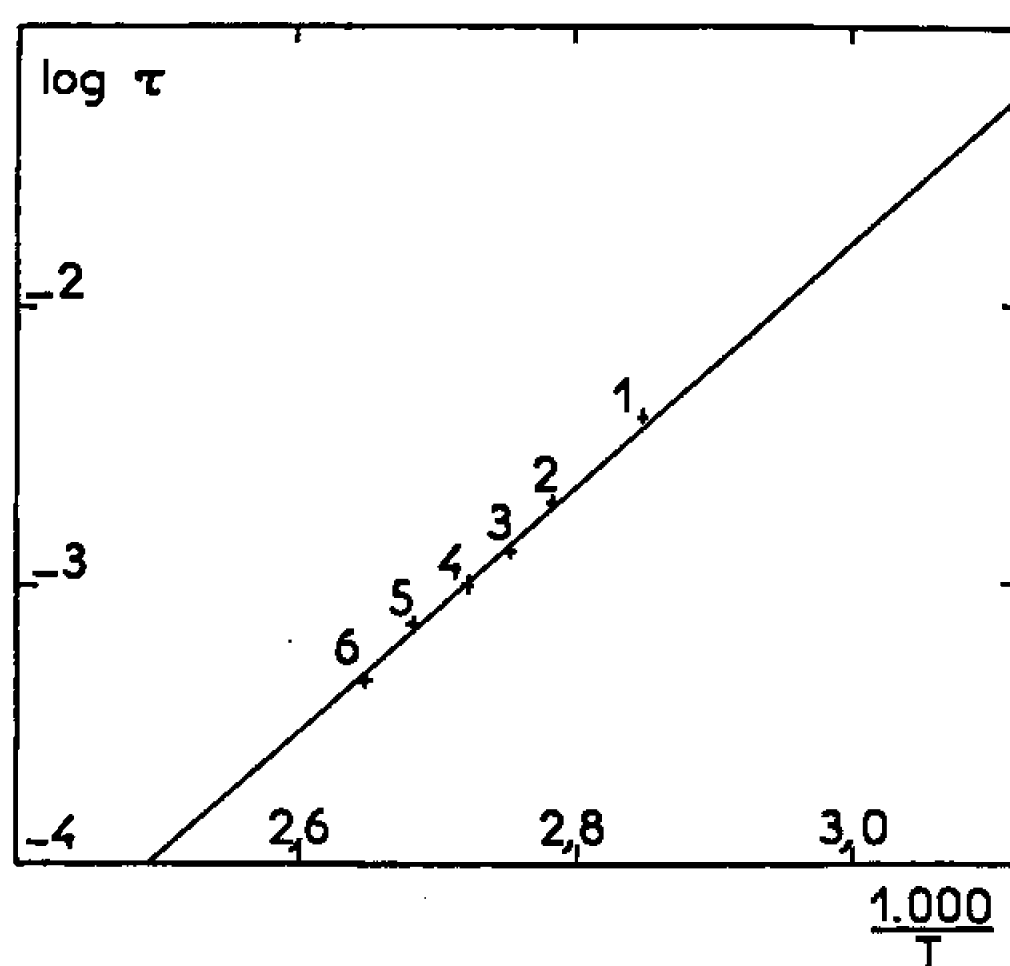


Fig. 4.

Fig. 4. — Variation du temps de relaxation avec la température. Les logarithmes des temps de relaxation sont représentés en fonction de l'inverse de la température absolue.

a lieu, se fait à une fréquence double de celle du champ, l'angle de phase est le plus important, pour la température dite de transition, quand est vérifiée la relation

$$2\omega\tau = 1,$$

où  $\omega$  est la pulsation du champ ou du mouvement des parois.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué une série de mesures sur l'échantillon le plus pur (J. F. 5) à des fréquences successivement égales à 20, 40, 60, 80, 120 et 180 Hz. Les résultats relatifs à ces courbes sont rassemblés dans le tableau suivant :

	F (Hz).	$\theta$ (°C).	$\frac{1.000}{T^{\circ}K}$	$\tau$ (s).	$\log \tau$ .
1.....	20	78	2,85	0,003 98	$\bar{3},600$
2.....	40	86	2,78	0,001 99	$\bar{3},299$
3.....	60	90	2,75	0,001 32	$\bar{3},121$
4.....	80	94	2,72	0,000 995	$\bar{4},998$
5.....	120	99	2,68	0,000 723	$\bar{4},860$
6.....	180	104	2,65	0,000 443	$\bar{4},646$



Nous avons porté (*fig. 4*), le logarithme des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température absolue de transition. Les points sont en bon accord avec la droite correspondant à la loi de diffusion du carbone dans le fer  $\alpha$ . L'équation de la droite est obtenue à partir des coefficients de diffusion :

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{E}{RT} \right)$$

avec

$$D_0 = 0,020 \text{ cm}^2/\text{s} \quad [ (3), (4) ] \quad \text{et} \quad E = 20,1 \text{ kcal/mole}$$

et de la relation

$$D = \frac{a^2}{36\tau} \quad [ (5), (6) ],$$

où  $a$  représente le paramètre de la maille, soit  $2,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  pour le fer  $\alpha$ .

L'excellent accord des résultats expérimentaux avec les hypothèses théoriques confirment celles-ci. L'amortissement magnétique constitue ainsi un moyen d'études pratique pour observer le comportement du carbone en solution solide dans le fer  $\alpha$ . Nous nous proposons d'appliquer cette méthode en particulier à l'étude de la diffusion du carbone à température peu élevée et à celle de l'influence des joints de grains sur le phénomène.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(1) R. E. MARINGER, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 2375.

(2) J. H. SÖVICK, *Conference on Internal Friction in Solids*, Manchester, 7-10 septembre 1965.

(3) C. A. WERT, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 601; *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 1196.

(4) J. K. STANLEY, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 752.

(5) J. D. FAST, *Métaux et corrosion*, 36, 1961, p. 431.

(6) L. GUILLET et B. HOCHÉID, *Rev. Métallurgie*, 53, 1956, p. 122.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vilry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesures calorimétriques de chaleur de dissolution dans l'aluminium et l'étain liquides. Propriétés thermodynamiques du système aluminium-étain.* Note (\*) de MM. **BRUNO JOUNEL**, **JEAN-CLAUDE MATHIEU** et **ÉTIENNE BONNIER**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures de chaleurs de dissolution de l'aluminium dans l'étain d'une part et de l'étain dans l'aluminium d'autre part permettent de compléter et de préciser les données existantes sur le système Al-Sn. Ces résultats servent à déterminer les paramètres du modèle en « atomes entourés » dont l'application conduit à la courbe d'enthalpie de mélange des deux constituants.

Les résultats rapportés dans la présente Note ont été obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits (<sup>1</sup>). Si les premières mesures de chaleurs de dissolution ont été effectuées avec de l'étain comme

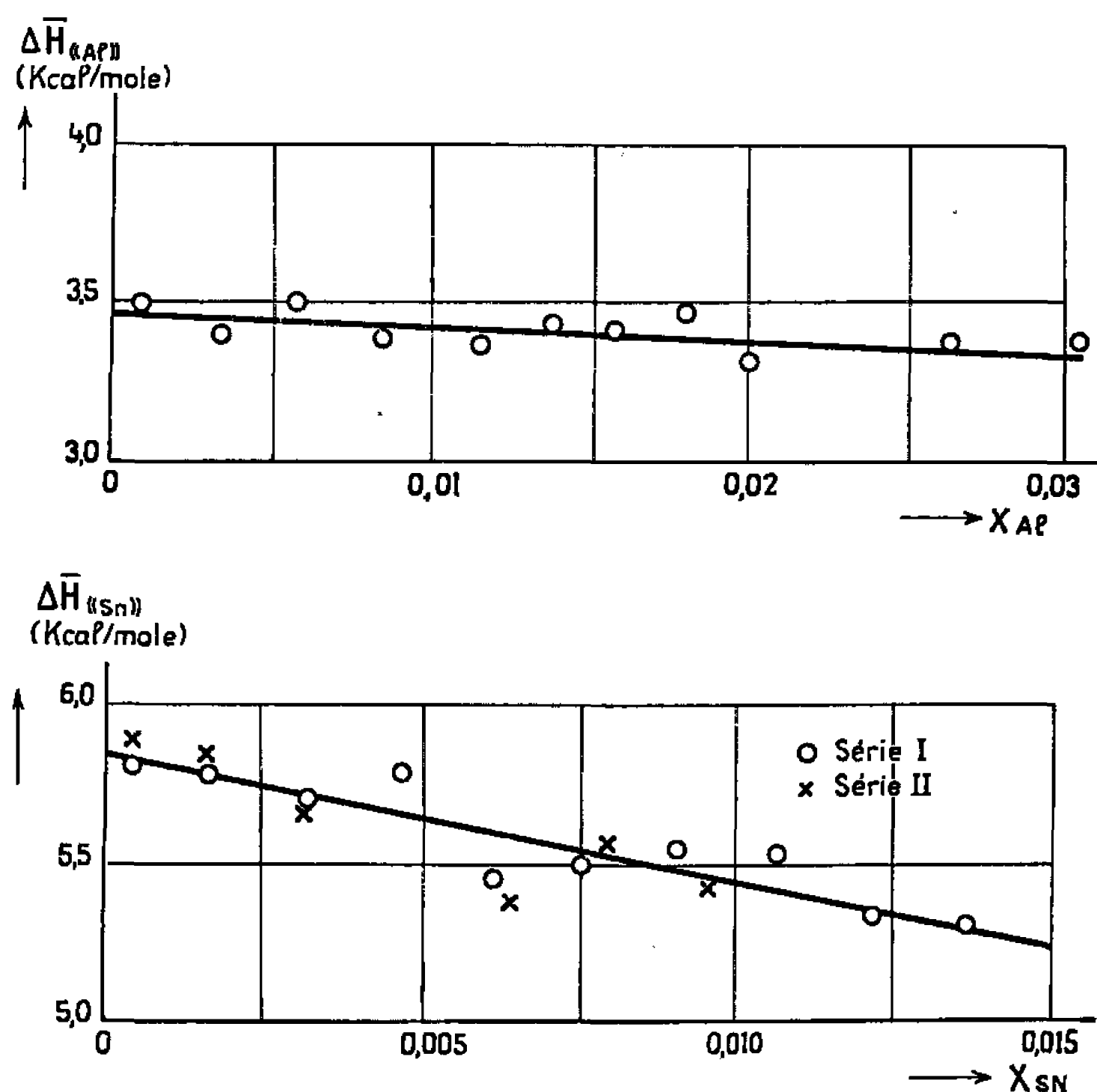


Fig. 1.

solvant (<sup>1</sup>), ce dernier a pu être remplacé par l'aluminium, les performances de l'appareil lui permettant aisément de fonctionner à 800°C sous un vide de  $10^{-6}$  torr.

Afin de compléter les données du système Al-Sn et de recouper les déterminations électrochimiques de G. Massart et l'un de nous (<sup>2</sup>), nous avons étudié la dissolution de l'aluminium dans l'étain et réciproquement de l'étain dans l'aluminium.



Les mesures de chaleur de dissolution de l'aluminium dans l'étain dont on déduit l'enthalpie partielle,  $\Delta \bar{H}_{((Al))}$  <sup>(3)</sup>, ont été effectuées à 960°K. Les résultats obtenus, portés dans les deux premières colonnes du tableau I, sont représentés sur la figure 1.

TABLEAU I.

Solvant Sn.		Solvant Al.			
		Série I.		Série II.	
$x_{Al} \cdot 10^2$ (at-g).	$\Delta \bar{H}_{((Al))}$ (cal/at-g).	$x_{Sn} \cdot 10^2$ (at-g).	$\Delta \bar{H}_{((Sn))}$ (cal/at-g).	$x_{Sn} \cdot 10^2$ (at-g).	$\Delta \bar{H}_{((Sn))}$ (cal/at-g).
0,090 9	3 490	0,044	5 817	0,047	5 895
0,330 3	3 405	0,162	5 780	0,155	5 843
0,586 7	3 500	0,325	5 704	0,313	5 663
0,859 9	3 387	0,468	5 794	0,641	5 386
1,164 9	3 365	0,614	5 450	0,797	5 557
1,389 4	3 435	0,759	5 503	0,955	5 438
1,597 7	3 410	0,909	5 411	—	—
1,801 4	3 480	1,066	5 532	—	—
2,019 1	3 325	1,218	5 346	—	—
2,644 6	3 375	1,368	5 306	—	—
2,867 5	3 290	—	—	—	—
3,058 9	3 380	—	—	—	—

Dans l'intervalle de concentrations  $0 \leq x_{Al} \leq 0,031$  at-g nos points expérimentaux se traduisent analytiquement par une droite d'équation

$$(1) \quad \Delta \bar{H}_{((Al))} = 3\,466 - 4\,065 x_{Al}$$

dont les coefficients ont été obtenus par régression linéaire; l'écart maximal observé est de 3 %.

La valeur  $\Delta \bar{H}_{Al}^{\circ} = 3\,466$  cal/at-g est voisine de celles qu'ont obtenues J. B. Cohen et coll. <sup>(4)</sup> à 537°K, 3 440 cal/at-g, et W. J. Pool et coll. <sup>(5)</sup> à 750°K, 3 550 cal/at-g. Ainsi, l'influence de la température sur  $\Delta \bar{H}_{((Al))}^{\circ}$  demeure de l'ordre de grandeur des incertitudes.

La confrontation que nous tenions à faire avec les résultats obtenus par voie électrochimique <sup>(2)</sup> montre, comme l'indique la figure 2, un très bon accord.

Les mesures de l'enthalpie partielle de l'étain ont été effectuées à 962°K. La réactivité de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène impose de désoxyder préalablement l'étain utilisé par fusion prolongée sous vide. La teneur en oxygène dosée par fusion réductrice sous vide  $(3 \cdot 10^{-6} \pm 0,6)$  entraîne une erreur inférieure à 4 cal/at-g d'étain. Une première série d'essais (série I) a été réalisée dans une cellule en graphite dense. Ce matériau réalise les meilleures conditions de transfert thermique mais pouvait laisser craindre une carburation de l'aluminium; une deuxième série de mesures (série II) a donc été effectuée avec la même cellule dans laquelle est enchassé un creuset d'alumine recristallisée. Le transfert thermique est ralenti : le



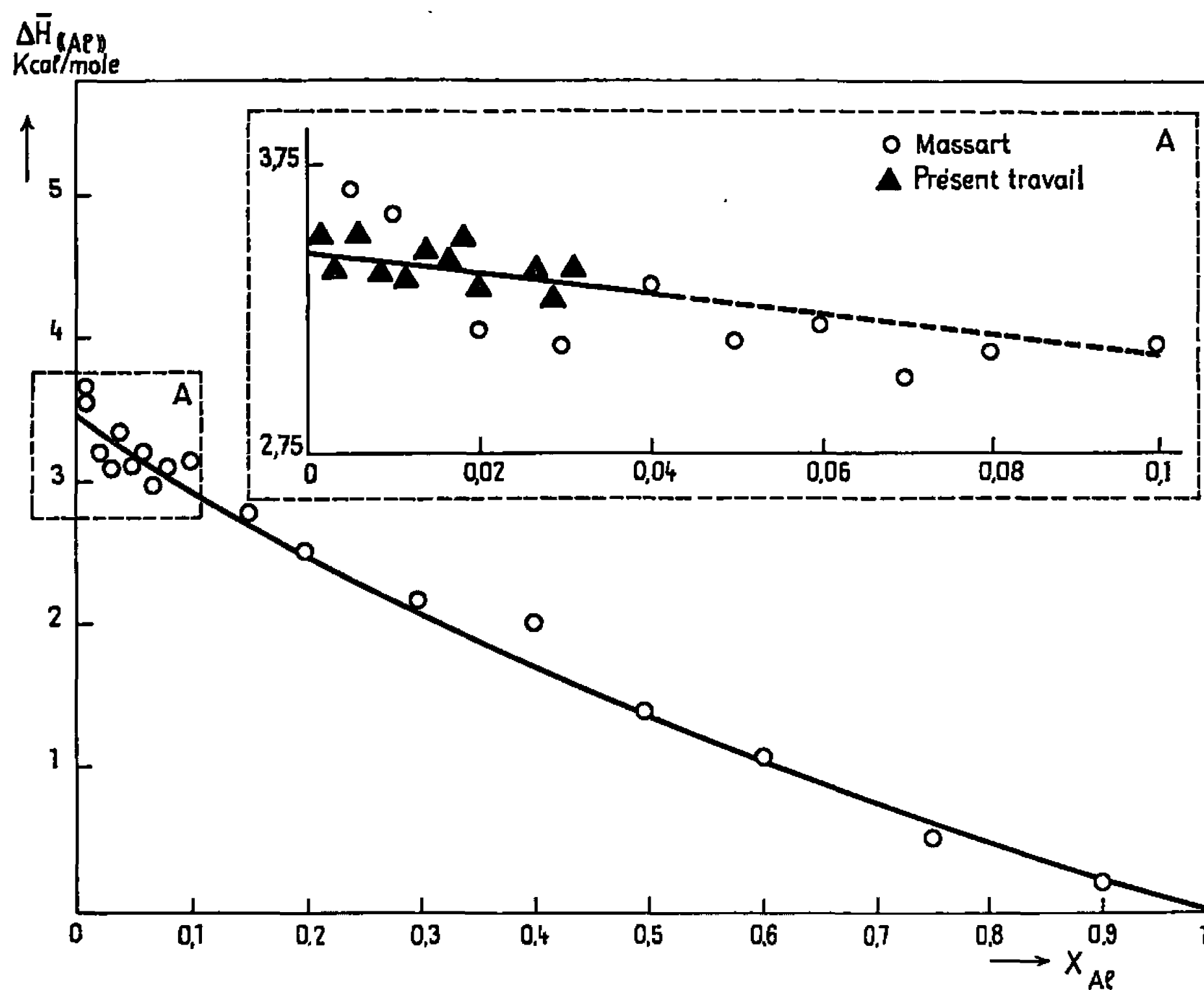


Fig. 2.

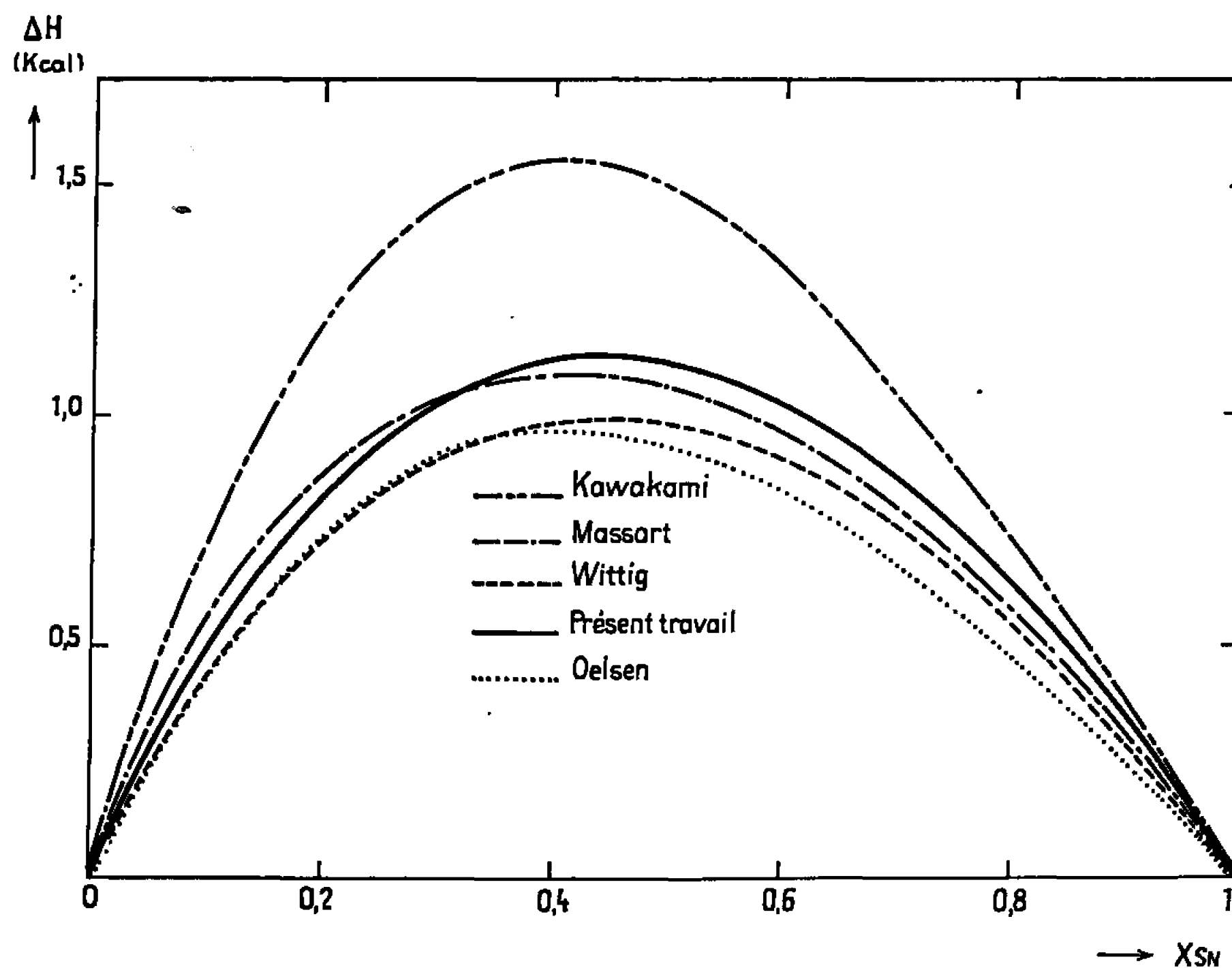


Fig. 3.

maximum que comportent les thermogrammes est atteint après 3 mn au lieu de 1 mn, mais ceux-ci demeurent très correctement exploitables. On constate d'ailleurs sur la figure 1 que les deux séries de mesures sont en parfait accord, ce qui prouve en outre l'absence de carburation. Ces



résultats, portés dans le tableau I, sont représentés dans l'intervalle de concentration  $0 \leq x_{\text{Sn}} \leq 0,014$  at-g par la droite d'équation

$$(2) \quad \Delta \bar{H}_{(\text{Sn})} = 5\,845 - 41\,672 x_{\text{Sn}},$$

obtenue par régression linéaire, avec un écart maximal de 3,3 %. Il n'existe, à notre connaissance, aucune mesure expérimentale directe de  $\Delta \bar{H}_{(\text{Sn})}$ . Une confrontation est possible uniquement avec l'estimation de  $\Delta \bar{H}_{(\text{Sn})}^{\infty}$  effectuée par F. T. Wittig et coll. <sup>(6)</sup> après lissage et extrapolation des données de  $\Delta H$  de mélange : la valeur proposée de 6 300 cal/at-g est de l'ordre de grandeur de celle que nous mesurons.

Indépendamment de l'intérêt propre des données obtenues, la détermination expérimentale directe des enthalpies partielles limites de mélange permet d'assigner des valeurs sûres aux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  qui interviennent dans l'expression du modèle en « atomes entourés » que nous avons proposé antérieurement <sup>(7)</sup>. On peut en déduire la courbe d'enthalpie de mélange  $\Delta H$  du système Al-Sn et la comparer (fig. 3) aux données calorimétriques de F. T. Wittig <sup>(6)</sup>, M. Kawakami <sup>(8)</sup> et W. Oelsen <sup>(9)</sup> ainsi qu'à la courbe déduite des mesures électrochimiques obtenues avec G. Massart <sup>(2)</sup>.

L'ensemble très cohérent des résultats expérimentaux établit indiscutablement la dissymétrie de la fonction  $\Delta H$  que vise particulièrement à traduire le modèle en « atomes entourés ». Plus sensible encore que l'allure générale des courbes, le rapport des pentes des droites (1) et (2) est caractéristique de cette dissymétrie : nos résultats expérimentaux conduisent au rapport 10,25 et notre modèle à 9,01, ce qui montre bien à quel point ce dernier est descriptif des interactions dissymétriques.

(\*) Séance du 7 février 1966.

<sup>(1)</sup> J. C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER, Rapport SM 66/55, *Thermodyn. of Nuclear Materials*, International Atomic Energy Agency, Vienne, 1965.

<sup>(2)</sup> E. BONNIER, F. DURAND et G. MASSART, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 380.

<sup>(3)</sup> La symbolique utilisée est explicitée dans *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

<sup>(4)</sup> J. B. COHEN, B. W. HOWLET et M. B. BEVER, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 683.

<sup>(5)</sup> W. J. POOL et C. E. LUNDIN, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 589.

<sup>(6)</sup> F. T. WITTIG et G. KEIL, *Z. Metallk.*, 54, 1963, p. 576-590.

<sup>(7)</sup> J. C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1289-1303.

<sup>(8)</sup> M. KAWAKAMI, *Se. Reports Tohoku Univ.*, 16, 1927, p. 915; 19, 1930, p. 321.

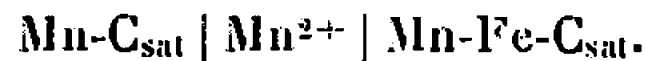
<sup>(9)</sup> W. OELSEN, P. ZUHLKE et O. OELSEN, *Archiv. Eisenhüttenw.*, 29, 1958, p. 799-805.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie  
et d'Électrometallurgie de Grenoble,  
18, rue Hoche, Grenoble, Isère.)



THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination électrochimique de l'activité du manganèse et de son interaction avec le fer dans le système Mn-Fe-C saturé en carbone à 1320°C.* Note (\*) de MM. CLAUDE PETOT, FRANCIS DURAND et ÉTIENNE BONNIER, présentée par M. Georges Chaudron.

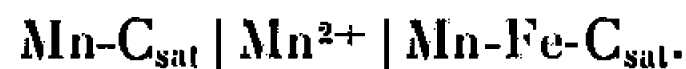
L'activité du manganèse dans les alliages Mn-Fe-C<sub>sat</sub> a été déterminée par mesure de f. é. m. des piles



Par intégration de la relation de Gibbs-Duhem le long de la courbe d'isoactivité du carbone, les auteurs déduisent l'activité du fer et, par suite, le paramètre d'interaction  $(\partial \ln \gamma_{\text{Fe}} / \partial x_{\text{Mn}})_{a_{\text{C}}=1}$  des solutions diluées de manganèse dans le fer saturé  $x_{\text{Mn}}=0$

en carbone.

Pour mesurer l'activité du manganèse dans le système Mn-Fe-C<sub>sat</sub> à 1320°C, nous avons réalisé les piles de concentration



La cellule de mesure a été décrite dans une Note précédente <sup>(1)</sup>.

L'électrolyte est un mélange contenant, en poids, 45,4 % de chaux, 11,3 % d'alumine, 39,4 % de silice et environ 4 % de chlorure de manganèse desséché; l'ensemble fond à 1310°C. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt Rh 10 %. Les mesures et les essais de reproductibilité ont été réalisés selon la méthode indiquée pour l'étude du système Fe-Ni-C<sub>sat</sub> <sup>(1)</sup>.

L'analyse de l'électrolyte après l'expérience confirme l'absence de fer, ce qui justifie le schéma électrochimique adopté.

Nous avons préparé 17 alliages de rapport  $x_{\text{Fe}}/x_{\text{Mn}}$  déterminé, à partir des métaux et d'un excès de graphite en morceaux <sup>(2)</sup>. La courbe de solubilité du carbone dans le fer en présence de manganèse <sup>(3)</sup> permet de connaître la teneur en carbone.

La différence entre les potentiels chimiques du manganèse  $\bar{G}_{((\text{Mn}))}$  dans l'alliage ternaire et  $\bar{G}_{((\text{Mn}))}$  dans l'alliage de référence Mn-C<sub>sat</sub> est déduite de la tension mesurée E par la relation

$$\bar{G}_{((\text{Mn}))} - \bar{G}_{((\text{Mn}))} = - 2FE.$$

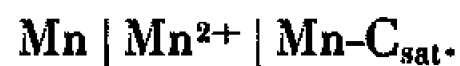
Nous avons réuni dans un même tableau les résultats des mesures de f. é. m. et les variations d'enthalpies libres partielles du manganèse et du fer référés respectivement à Mn-C<sub>sat</sub> et Fe-C<sub>sat</sub>; les valeurs concernant le fer sont obtenues par intégration graphique de la relation de Gibbs-Duhem à partir de celles du manganèse.

Pour exprimer ces grandeurs référées à l'état d'élément pur liquide, nous avons, dans le cas du manganèse, déterminé expérimentalement son

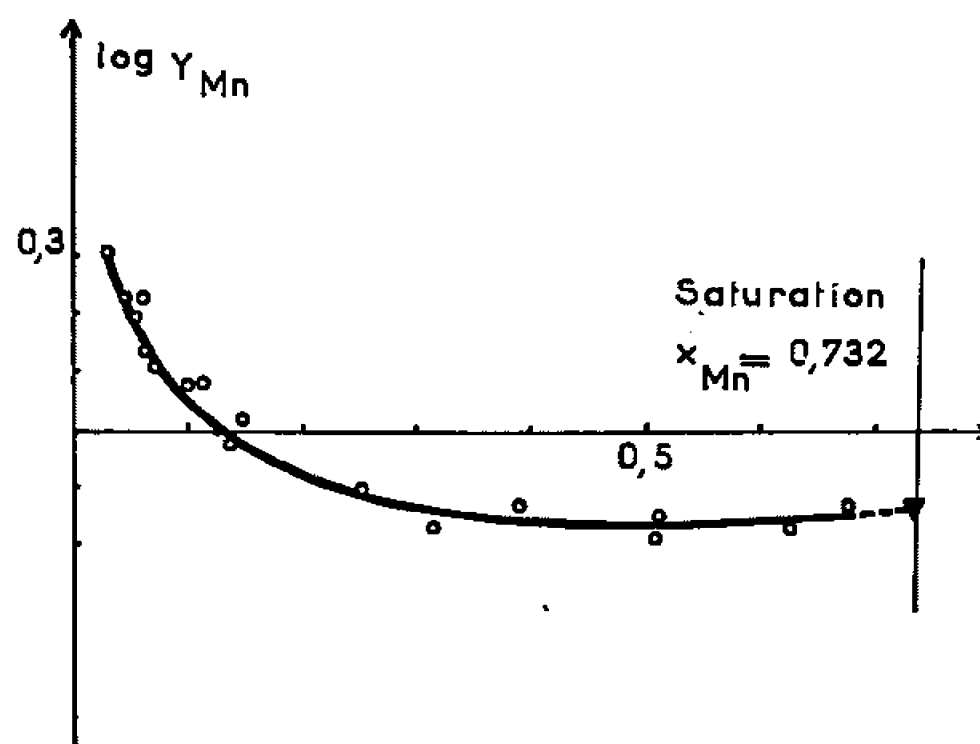


$\frac{x_{Fe}}{x_{Mn}}$	E (mV).	$\bar{G}_{((Mn))} - \bar{G}_{((Mn))}^0$ (cal/at-g).	$\bar{G}_{((Fe))} - \bar{G}_{((Fe))}^0$ (cal/at-g).	$\bar{G}_{((Mn))} - G_{(Mn)}^0$ (cal/at-g).	$\bar{G}_{((Fe))} - G_{(Fe)}^0$ (cal/at-g).	$x_{Mn}$	$x_{Fe}$	$a_{Mn}$
0,098...	9,4	— 443	— 8 431	— 2 225	— 9 821	0,672	0,066	0,496
0,196...	21,4	— 988	— 4 262	— 2 770	— 5 652	0,622	0,123	0,417
0,489...	31,6	— 1 459	— 2 399	— 3 241	— 3 789	0,509	0,249	0,359
0,490...	38,2	— 1 763		— 3 545		0,509	0,250	0,326
0,981...	47,6	— 2 197	— 1 462	— 3 979	— 2 852	0,388	0,382	0,284
1,474...	68	— 3 139	— 927	— 4 921	— 2 317	0,314	0,463	0,211
2,118...	72,4	— 3 342	— 640	— 5 124	— 2 030	0,250	0,532	0,198
4,442...	90	— 4 155	— 342	— 5 937	— 1 732	0,146	0,648	0,153
4,912...	102,4	— 4 728	— 321	— 6 510	— 1 711	0,134	0,662	0,128
6,039...	96,4	— 4 451	— 275	— 6 233	— 1 665	0,113	0,685	0,139
6,884...	105	— 4 848	— 260	— 6 630	— 1 650	0,101	0,698	0,123
9,837...	121,4	— 5 605	— 192	— 7 387	— 1 582	0,074	0,728	0,097
11,705...	129	— 5 956	— 174	— 7 738	— 1 564	0,063	0,74	0,086
13,510...	122,4	— 5 651	— 166	— 7 433	— 1 556	0,055	0,749	0,095
14,748...	133,4	— 6 159	— 130	— 7 941	— 1 520	0,051	0,753	0,081
17,728...	140,4	— 6 482	— 110	— 8 264	— 1 500	0,043	0,763	0,073
23,843...	148	— 6 833	— 93	— 8 615	— 1 483	0,032	0,775	0,065

enthalpie libre partielle dans le système Mn-C<sub>sat</sub>, en réalisant à 1320°C une pile de concentration du type



Les jonctions électriques sont assurées par une tige de tungstène et une tige de graphite pur, immergées respectivement dans le manganèse et dans l'alliage Mn-C<sub>sat</sub>. La f. é. m. mesurée est égale à 16,4 mV, l'électrode



de manganèse étant réductrice. L'effet Peltier entre tungstène et graphite, qu'on mesure par immersion des deux conducteurs dans un bain d'argent à 1320°C, introduit une f. é. m. de 22,2 mV, le potentiel du tungstène étant positif par rapport à celui du graphite. En définitive, le changement d'état de référence se traduit par une enthalpie libre partielle supplémentaire de — 1782 cal.



Dans le cas du fer, nous avons utilisé les données thermodynamiques sur le système Fe-C <sup>(\*)</sup> à 1527°C. La correction de température, assez minime d'ailleurs, est effectuée à l'aide du modèle des solutions régulières en supposant le carbone dissous dans le fer par substitution.

La figure représente les variations du coefficient d'activité du manganèse en fonction de sa concentration dans le système ternaire Mn-Fe-C<sub>sat</sub>.

Nous obtenons le paramètre d'interaction du manganèse en solution diluée dans le fer saturé en graphite en différentiant  $\ln \gamma_{\text{Fe}}$  :

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Fe}}}{\partial x_{\text{Mn}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0} = \left( \frac{d \ln \gamma_{\text{Fe}}}{d x_{\text{Mn}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0} - \left( \frac{d x_{\text{C}}}{d x_{\text{Mn}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Fe}}}{\partial x_{\text{C}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0}.$$

A partir du tracé de la courbe  $\Delta \bar{G}_{\text{Fe}} = f(x_{\text{Mn}})$ , nous déterminons

$$\left( \frac{d \ln \gamma_{\text{Fe}}}{d x_{\text{Mn}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0} = 0,504.$$

Les mesures de solubilité du carbone dans le fer en présence de manganèse <sup>(3)</sup> fournissent

$$\left( \frac{d x_{\text{C}}}{d x_{\text{Mn}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0} = +0,1.$$

A partir des données thermodynamiques sur le système Fe-C <sup>(4)</sup>, nous déterminons

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Fe}}}{\partial x_{\text{C}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0} \neq -1,8$$

en supposant que la variation de cette grandeur est faible dans l'intervalle de température 1320-1527°C.

La valeur du paramètre d'interaction est finalement

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Fe}}}{\partial x_{\text{Mn}}} \right)_{a_{\text{C}}=1, x_{\text{Mn}}=0} = +0,68.$$

Rappelons que le paramètre d'interaction du nickel en solution diluée dans le fer saturé en carbone avait été trouvé égal à  $-0,444$  à 1500°C. Bien que les deux paramètres soient calculés à des températures différentes, nous pouvons constater l'influence attendue du manganèse, lié moins fortement au fer que ne l'était le nickel, et plus apte à réagir avec le carbone.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3654.

(2) Fer électrolytique, 99,99 %; manganèse électrolytique, 99,9 %; graphite pur pour spectrographie.

(3) E. T. TURKDOGAN, R. HANCOCK, Si. HERLITZ et DENTAN, *J. Iron Steel Inst.*, 183, 1956, p. 69-72.

(4) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley and Sons, p. 571.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie,  
18, rue Hoche, Grenoble, Isère.)



CHIMIE DES COMPLEXES. — *Hydrolyse photochimique et thermique de l'anion pentachloropyridinoiridate* (III). Note (\*) de M. MARCEL DELÉPINE † et Mlle FERNANDE LARÈZE, déposée par M. Charles Dufraisse.

Chacune de ces deux méthodes donne un des deux ions isomères  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$ ; sels de potassium, de rubidium et de cadmium ammoniés; oxydation en  $\text{IrPyOHCl}_4^-$ .

Il a déjà été rappelé <sup>(1)</sup> que, par irradiation, les complexes chloro-di- et tripyridinés de l'iridium subissent des réactions de substitution d'un ligand (Cl ou Py par  $\text{H}_2\text{O}$  ou Cl). Il y a remplacement de deux ligands (Py et Cl par  $\text{H}_2\text{O}$  et OH) dans le cas du complexe dichlorotétrapyridiné <sup>(1)</sup>. Certaines de ces substitutions peuvent aussi être réalisées par voie thermique; par exemple,  $\text{IrPy}_2\text{Cl}_2$  est hydrolysé à chaud en  $\text{IrPy}_2\text{H}_2\text{OCl}_2$  <sup>(2)</sup>.

Nous indiquons maintenant les résultats relatifs au complexe pentachloropyridiné.

1. HYDROLYSE PHOTOCHIMIQUE : Ion tétrachloroaquopyridinoiridate (III), premier isomère.

L'irradiation du pentachloropyridinoiridate (III) de potassium,  $\text{K}_2\text{IrPyCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , en solution aqueuse à 5 %, a été effectuée, soit à la lumière solaire, soit à la lumière artificielle (quatre lampes Episcopo Philips, puissance totale : 3 kW); les résultats sont comparables. L'évolution de la réaction a été suivie en faisant des essais de précipitation sélective du complexe initial par l'éthanol, le produit d'irradiation restant en solution. A la lumière artificielle, la solution ne précipite plus par l'éthanol après 48 h; on a cependant irradié encore pendant 24 h, afin que la transformation soit complète. La solution, parfaitement claire, est évaporée à sec, dans le vide, à la température ordinaire; le résidu est épuisé à l'acétone, qui dissout une importante résine (55 %). Le nouveau résidu est repris par 5 parties d'eau; on laisse évaporer lentement au demi environ, afin que KCl reste dissous, essore, lave à l'éthanol à 70 %, puis à l'éthanol et à l'éther. Rdt 37 %; cristaux lamellaires aux contours irréguliers de couleur saumon (le produit initial est marron rougeâtre et moins soluble dans l'eau : dans 2,5 parties environ). On peut obtenir des cristaux losangiques aux extrémités arrondies si on le recristallise dans le minimum d'eau (2 parties environ), additionnée d'un grand excès d'éthanol. Des essais de cristallisation fractionnée dans l'eau n'ont pas permis de séparer les deux isomères possibles.

$\text{KIrPyH}_2\text{OCl}_4$  : calculé %, Ir 40,90; Cl 30,17; K 8,33; C 12,77; H 1,50; N 2,98; trouvé %, Ir 41,11; Cl 30,26; K 8,68; C 12,86; H 1,59; N 3,06.

Le sel d'argent correspondant précipite à l'état amorphe.

2. HYDROLYSE THERMIQUE : Tétrachloroaquopyridinoiridate (III), deuxième isomère.



Une solution aqueuse à 10 % de pentachloropyridinoiridate (III) de potassium a été chauffée pendant 2 h au bain-marie bouillant. Le liquide, parfaitement clair et quelque peu décoloré, est évaporé à sec dans le vide à la température ordinaire; le résidu est épuisé à l'acétone pour éliminer les résines (14 %).

Le nouveau résidu est redissous dans le minimum d'eau (1 partie), puis on ajoute de l'acétone en excès, jusqu'à précipitation complète de KCl (rendement théorique); il se forme deux couches : la phase supérieure acétonique contient KCl, peu coloré, en suspension, tandis que la phase inférieure contient le produit d'hydrolyse. On décante la phase inférieure, laisse évaporer les traces d'acétone qu'elle contient, puis ajoute de l'éthanol absolu jusqu'à ce qu'on obtienne un titre de 70 %, afin d'éliminer les petites quantités de produit initial non transformé. Après filtration de celui-ci, on continue à ajouter de l'éthanol jusqu'à précipitation complète. Le produit essoré est lavé à l'éthanol et à l'éther. Rdt 55 %. Microcristaux de même couleur que le produit d'irradiation, plus soluble dans l'eau (1 partie), dans laquelle on ne peut le recristalliser.

$\text{K IrPyH}_2\text{OCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : calculé %,  $\text{H}_2\text{O}$  3,70; trouvé % 3,81. Calculé % (anhydre), Ir 40,90; Cl 30,17; K 8,33; trouvé % (anhydre), Ir 40,96; Cl 30,10; K 8,58.

L'hydrolyse thermique a été effectuée également sur le sel de rubidium; la purification, le rendement et la solubilité sont analogues.

$\text{Rb IrPyH}_2\text{OCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : Calculé %,  $\text{H}_2\text{O}$  3,37; trouvé % 3,50. Calculé % (anhydre), Ir 37,21; Cl 27,45; Rb 16,54; trouvé % (anhydre), Ir 37,36; Cl 27,37; Rb 16,67.

3. RÉACTIONS COMPARÉES DES IONS  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$ . — 1° *Oxydation en*  $\text{IrPyOHCl}_4^-$ . — Elle est réalisée, pour ce type de complexes, par le chlore ou l'acide nitrique concentré. Ainsi,  $\text{K}_2\text{IrPyCl}_5$  donne  $\text{K IrPyCl}_5$  (3).

Par analogie, on pouvait supposer que  $\text{K IrPyH}_2\text{OCl}_4$  conduirait au corps neutre  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4$ , qui aurait dû être insoluble dans l'eau. Il n'en est rien; le produit obtenu est soluble, et a une réaction nettement acide; enfin, il forme des sels. La formule doit donc être  $\text{H IrPyOHCl}_4$ . Cependant, on n'a pas pu l'isoler, ni son sel de potassium, par suite de leur trop grande solubilité; le traitement à l'eau de chlore du sel d'argent amorphe précédent n'a pas conduit non plus à cet acide. On en a donc fait un sel moins soluble, celui de cæsium. L'oxydation a été réalisée en dissolvant  $\text{K IrPyH}_2\text{OCl}_4$  dans le minimum d'eau, puis en ajoutant un excès de CsCl et l'eau de chlore. Le mélange se colore instantanément en brun rougeâtre; il se forme un léger précipité amorphe qu'on élimine. En concentrant le liquide filtré, il se dépose un produit brun en gros cristaux aux contours irréguliers. Rdt 62 %.

$\text{Cs IrPyOHCl}_4$ ; calculé %, Ir 34,14; Cs 23,60; Cl 25,19; trouvé %, Ir 34,75, Cs 23,16; Cl 24,73.



Ce complexe est moins soluble dans l'eau que  $\text{KIrPyH}_2\text{OCl}_4$  et insoluble dans tous les solvants usuels. Il se transforme peu à peu en solution aqueuse, avec décoloration progressive; il y a réduction avec production de  $\text{CsIrPyH}_2\text{OCl}_4$ . Cette réduction est encore plus rapide en présence d'éthanol; à chaud, elle est instantanée.

On obtient un complexe avec le deuxième isomère (microcristaux en treillis); mais il n'a pas été étudié, faute de substance.

2° *Transformation en  $\text{IrPy}_2\text{Cl}_4^-$* . — La formation de l'ion monopyridiné  $\text{IrPyCl}_3^{2-}$ , à partir de  $\text{IrCl}_6^{3-}$  ou de  $\text{IrH}_2\text{OCl}_5^{2-}$ , requiert des conditions opératoires plus strictes (durée de réaction très limitée, notamment) <sup>(4)</sup> que la formation des deux ions dipyridinés isomères  $\text{IrPy}_2\text{Cl}_4^-$  <sup>(5)</sup>; dans le cas de  $\text{IrH}_2\text{OCl}_5^{2-}$ , l'eau est substituée préférentiellement à Cl. Il est évident que les dipyridinés s'obtiennent aussi par pyridination de  $\text{IrPyCl}_3^{2-}$  ou des deux isomères  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$ .

La technique générale est la suivante : 1 g de complexe (sel potassique) est chauffé au bain-marie bouillant pendant 1 h avec 1,4 ml de pyridine, 0,7 ml de HCl concentré et 3 ml d'eau; on sépare les deux isomères  $\text{PyHIrPy}_2\text{Cl}_4$  par cristallisation fractionnée dans l'eau bouillante <sup>(6)</sup>. On constate que les proportions dépendent de la nature de la matière première :

a.  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$  d'origine photochimique : On isole 0,27 g de sel *trans* (rouge) et 0,70 g de *cis* (jaune).

b.  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$  d'origine thermique : On obtient 0,63 g de sel *trans* et 0,33 g de *cis*.

c.  $\text{IrPyCl}_3^{2-}$  : Isolement de 0,71 g d'isomère *trans* et 0,21 g de *cis*.

Les rendements globaux sont donc voisins, mais les proportions sont inverses pour le complexe obtenu à la lumière et pour celui qui s'obtient par chauffage. Pour ce dernier, les résultats sont sensiblement les mêmes que ceux qui sont obtenus avec  $\text{IrPyCl}_3^{2-}$ ; on peut donc supposer que l'ion  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$  en est un stade intermédiaire.

3° *Sels de cadmium ammoniés*. — On les a obtenus par réaction de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{NH}_3$  sur les deux sels formés par hydrolyse et sur  $\text{K}_2\text{IrPyCl}_5$  : une solution aqueuse à 4 % de complexe pyridiné est additionnée de 10 parties d'un mélange, fraîchement préparé, de solution à 20 % de  $\text{CdCl}_2$  et d'ammoniaque à 20 %, à volumes égaux. Les sels obtenus, très peu solubles dans l'eau, ont des compositions nettement différentes.

a.  $\text{IrPyCl}_3^{2-}$ . — Il y a prise en masse immédiate d'aiguilles très fines jaune brun; on essore, lave à l'éthanol à 50 %, puis à l'éthanol et à l'éther : rendement presque intégral. Ce sel perd de l'ammoniac même à la température ordinaire. Les résultats de l'analyse correspondent à la formule, qu'on n'a pas explicitée,  $\text{CdIrPyCl}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : calculé %, Ir 26,04; Cl 24,02; trouvé %, Ir 25,97; Cl 24,20. Le dosage de l'azote ammoniacal a été fait (par acidimétrie) avant et après chauffage (105°, 2 h); avant chauffage : calculé %, N 5,69 (3 N); trouvé %, 5,45; par chauffage, il y



a perte de la totalité de l'eau et des deux tiers de l'ammoniac : calculé %, pour  $7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$  : 21,70, trouvé %, 21,60; calculé %, N 1,90 (1 N); trouvé % 1,86.

b.  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$  d'origine photochimique. — La cristallisation est lente : cristaux losangiques saumon, légèrement dichroïques. La composition correspond à  $\text{CdIrPyOHCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  : calculé %, Ir 31,48; Cl 23,23; N (de  $\text{NH}_3$ ) 9,18; trouvé %, Ir 31,68; Cl 23,52; N 8,42. Par chauffage ( $105^\circ$ , 3 h) il y a perte des trois quarts de l'ammoniac : calculé %, N (de  $3\text{NH}_3$ ) 8,37; trouvé %, 8,83.

c.  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$  d'origine thermique. — Microcristaux de couleur chamois, en fines aiguilles entrelacées, ou accolées deux par deux à la partie médiane. L'analyse suggère la formule  $\text{CdIrPyOHCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  : calculé %, Ir 33,33; Cl 24,60; N (de  $\text{NH}_3$ ) 4,86; trouvé %, Ir 33,40; Cl 23,80; N 4,81. Il y a perte de tout l'ammoniac par chauffage : calculé %, pour  $2\text{NH}_3$  5,91; trouvé %, 6,39.

4. SPECTRES ULTRAVIOLET-VISIBLE. — On a comparé les spectres des solutions aqueuses des composés  $\text{KIrPyH}_2\text{OCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (origine thermique) et  $\text{KIrPyH}_2\text{OCl}_4$  (origine lumineuse) et du complexe initial  $\text{K}_2\text{IrPyCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

*Spectres ultraviolet et visible (eau);  $\lambda_{\text{max}}$  m $\mu$  ( $\epsilon$ ).*

Les chiffres gras correspondent à des maximums, les autres à des points d'inflexion. Deux valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  données en (°) sont erronées.

$\text{KIrPyH}_2\text{OCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (origine thermique).	271 (4 600)	322 (2 000)	534 (11)	—
$\text{KIrPyH}_2\text{OCl}_4$ (origine lumineuse) . . . .	273 (4 600)	321 (2 250)	520 (13)	—
$\text{KIrPyCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (°) . . . . .	278 (4 500)	330 (2 100)	546 (11)	—
$\text{KIrPyCl}_5$ . . . . .	—	407 (1 770)	490 (3 050)	630 (500)

Les spectres des deux ions  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$  diffèrent dans le visible par la position de la bande de grande longueur d'onde; l'écart est faible (14 m $\mu$ ). La différence est plus grande (48 m $\mu$ ) entre les deux isomères  $\text{IrPy}_2\text{Cl}_4^-$  (°), et elle est en faveur du *trans*. S'il en est de même dans le cas présent,  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$  d'origine thermique serait alors le *trans*.

Le spectre de l'ion  $\text{IrPyOHCl}_4^-$  n'a pu être obtenu, car la réduction est très rapide en solution diluée, et l'on retrouve le spectre de  $\text{IrPyH}_2\text{OCl}_4^-$ . Par comparaison,  $\text{IrPyCl}_5^-$  est plus stable; son spectre est assez éloigné de celui de  $\text{IrPyCl}_5^{2-}$ .

(\*) Séance du 28 février 1966.

(1) M<sup>lle</sup> F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2438.

(2) M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, [11], 4, 1935, p. 271.

(3) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 9, 1911, p. 771.

(4) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 9, 1911, p. 710.

(5) M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, [9], 19, 1923, p. 12.

(6) M<sup>lle</sup> F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3420.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones,  
Collège de France, 11, place Marcellin-Berthelot, Paris, 5<sup>e</sup>.)

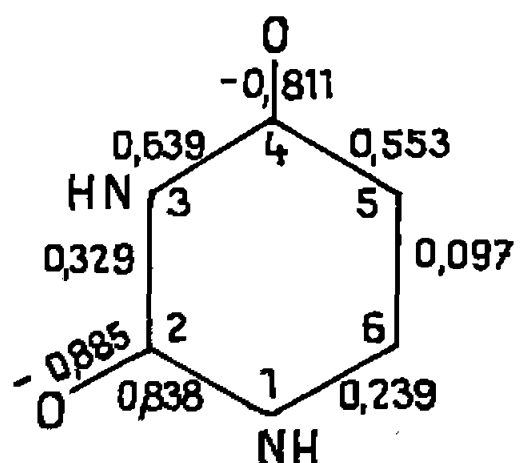
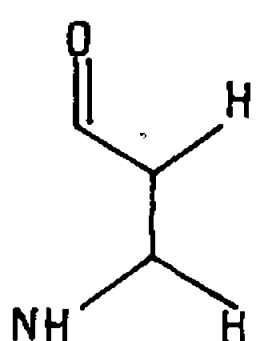
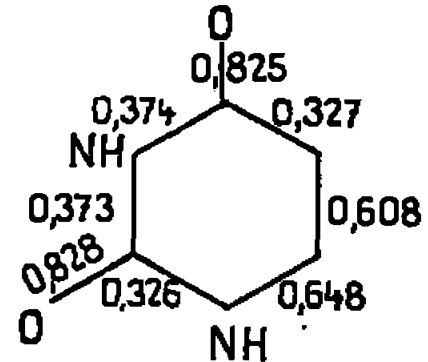
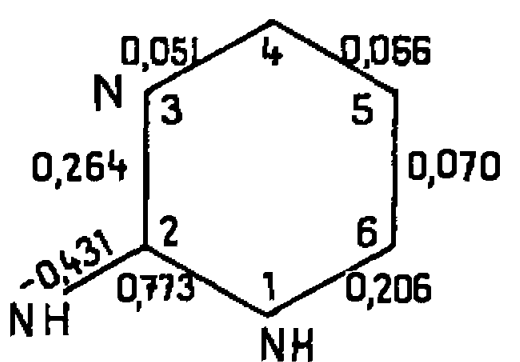
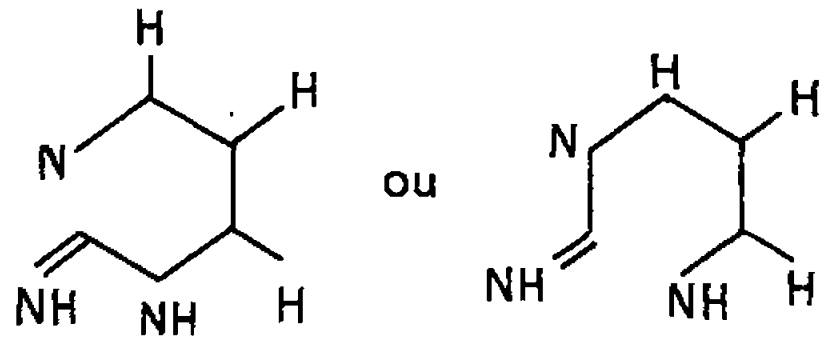
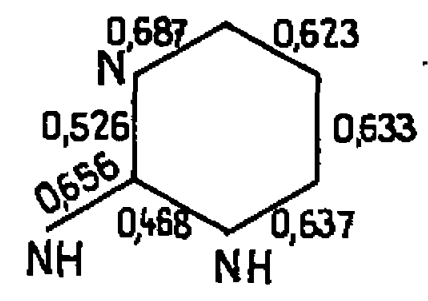
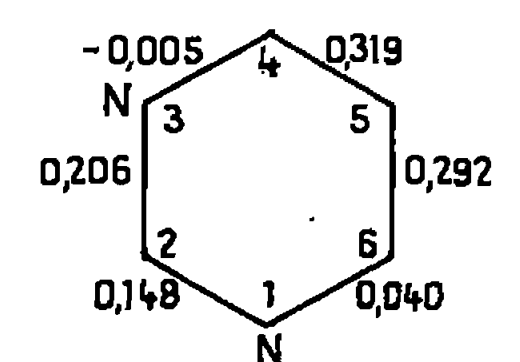
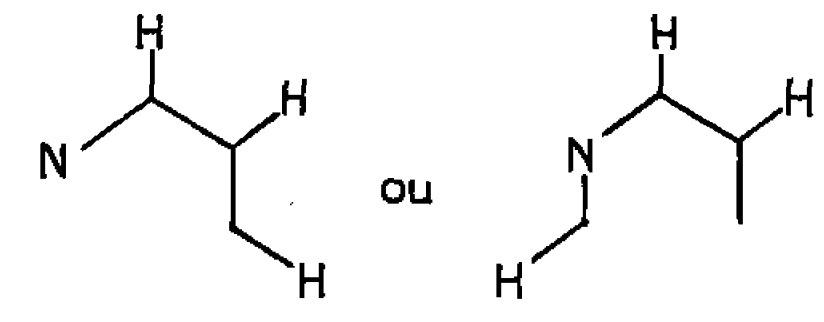
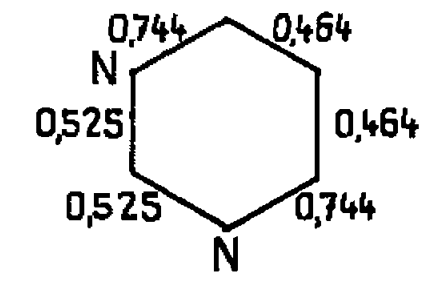
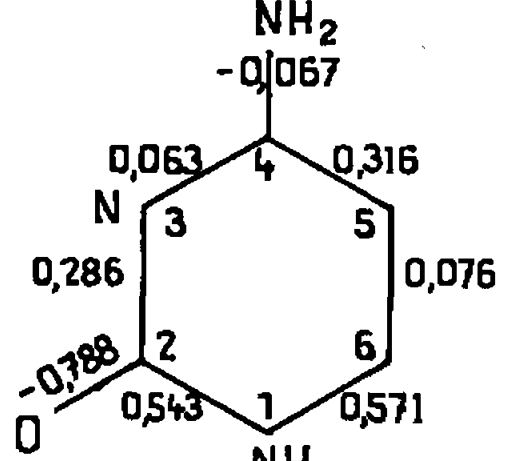
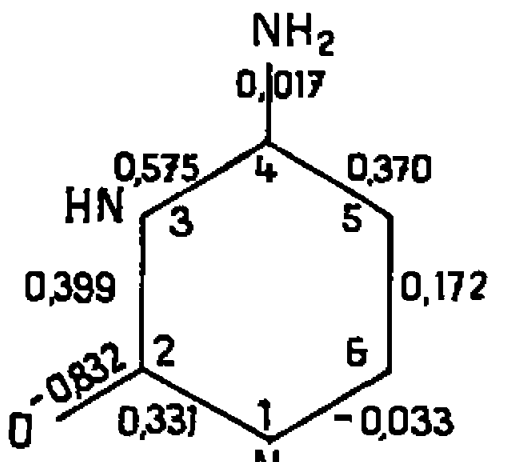
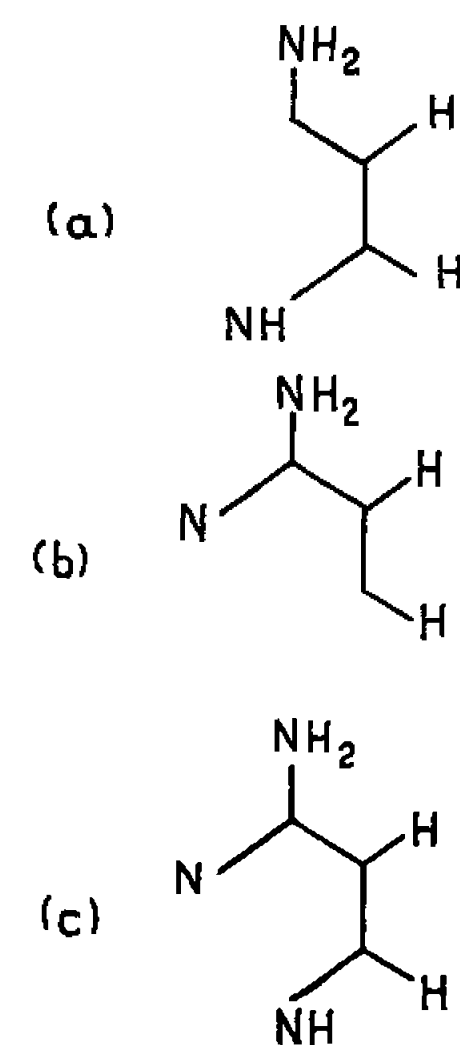
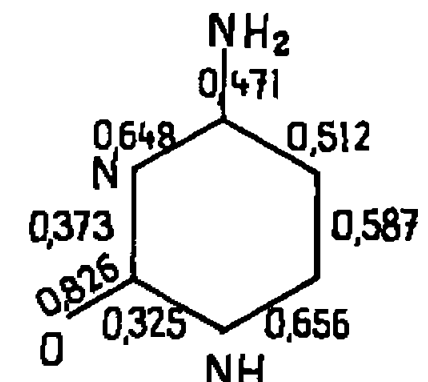
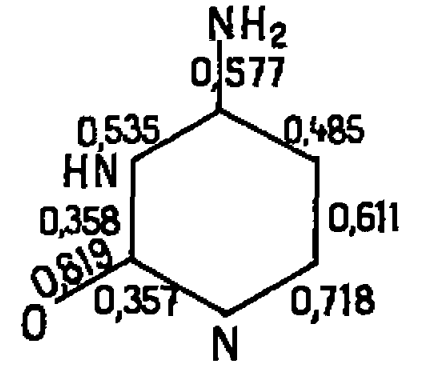


BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la spectroscopie de masse des pyrimidines biologiques par la méthode de Hückel* <sup>(1)</sup>. Note (\*) de MM. SIMON DINER, GIUSEPPE DEL RE et BERNARD PULLMAN, présentée par M. Louis de Broglie.

L'extension récente de la spectroscopie de masse comme méthode analytique, en particulier pour les substances naturelles, nécessite l'élaboration de procédés d'interprétation des spectres de masse en fonction de la structure moléculaire <sup>(2)</sup>. Tous les travaux publiés dans ce domaine font reposer l'interprétation de la dissociation moléculaire sur les formules structurales chimiques. Ceci a l'inconvénient de fournir un procédé d'interprétation très qualitatif. Pour éliminer cet inconvénient, tout en restant dans le cadre des interprétations usuelles, on peut songer à utiliser les méthodes semi-empiriques de la chimie théorique. Selon cette idée, Collin <sup>(3)</sup> a tenté l'interprétation de la dissociation du furane à l'aide des résultats concernant la molécule neutre, à l'état fondamental, fournis par la méthode de Hückel. En fait, la méthode semi-empirique de Hückel est essentiellement une expression quantitative du modèle de la molécule donné par la formule chimique. L'emploi de cette méthode dans cet esprit s'avère particulièrement important lorsqu'on veut remplacer par une description quantitative les formules structurales approchées qu'on écrit en général pour représenter l'*ion moléculaire positif*, qui est la véritable espèce moléculaire subissant la dissociation primaire en spectroscopie de masse. Nous avons donc appliqué systématiquement la méthode de Hückel pour l'interprétation de la spectroscopie de masse, en cherchant à déterminer dans l'ion moléculaire positif la ou les liaisons les plus faibles, dont la rupture la plus probable mène aux produits primaires.

Le formalisme de la méthode des orbitales moléculaires L.C.A.O. distingue les électrons  $\pi$  des électrons  $\sigma$ . Mais, de par son caractère semi-empirique, la méthode de Hückel permet de calculer, non pas nécessairement des caractéristiques propres aux électrons  $\pi$ , mais ce qu'on pourrait considérer comme la partie essentiellement variable des caractéristiques électroniques totales. En conséquence, on admettra que les liaisons les plus faibles correspondent aux indices de liaison les plus bas ou plutôt aux charges de liaison les plus positives. L'emploi des charges de liaison, définies dans une Note précédente <sup>(4)</sup>, paraît préférable, *a priori*, par suite de leur sensibilité aux variations de structure et de leur signification physique. Ces charges de liaison concernent en effet des liaisons semi-localisées, ce qui semble propice à l'interprétation de processus qui font intervenir l'ensemble de la molécule même si leur résultat final n'apparaît que sur une partie de celle-ci. C'est le cas sans doute de tous les processus de dissociation moléculaire.



 <p>Uracile</p>		
 <p>2 imino - pyrimidine</p>		
 <p>Pyrimidine</p>	 <p>(a) (b)</p>	
 <p>Cytosine (lactam 1)</p>  <p>Cytosine (lactam 2)</p>	 <p>(a) (b) (c)</p>	 
A	B	C

A. Charges nettes de liaison des ions positifs des pyrimidines.

B. Processus primaires de dissociation en spectroscopie de masse.

C. Indices de liaison des ions positifs des pyrimidines.

Illustrons ces considérations sur le cas des pyrimidines d'intérêt biochimique, étudiées théoriquement par la méthode de Hückel (<sup>5</sup>), et ayant fait l'objet récemment d'une étude par spectroscopie de masse (<sup>6</sup>). La figure 1



présente les charges de liaison des ions positifs des composés correspondants et les produits de dissociation primaire postulés par les auteurs de l'étude par spectroscopie de masse. Nous avons supposé, en accord avec ce qui est généralement admis (<sup>7</sup>), que l'ionisation primaire des pyrimidines concerne un électron liant et non un électron d'une paire libre. Pour l'uracile, les charges de liaison les plus positives se trouvent sur les liaisons 1.2 et 3.4. C'est précisément la rupture simultanée de ces deux liaisons qui conduit par départ de HNCO au produit observé. Rice et coll. supposent que la 2-aminopyrimidine ionisée, se tautomérise en passant à la forme imine, et que les produits de dissociation observés peuvent résulter de la coupure initiale de la liaison 1.2 ou de la liaison 2.3. Ce sont effectivement les liaisons de plus faible charge; la rupture initiale de la liaison 1.2 semble la plus probable.

Dans le cas de la pyrimidine, la méthode de calcul des charges de liaison conduit, étant donnée la symétrie moléculaire, à deux distributions équivalentes dont l'une correspond à la réflexion de l'autre par rapport au plan de symétrie de la molécule (<sup>4</sup>). De fait, ces deux distributions indiquent la liaison 5.6 (ou la liaison symétrique correspondante 4.5) comme la plus positive. La rupture d'une de ces liaisons conduit à choisir le produit (*b*) entre les deux qui sont suggérés par l'expérience. Rice et coll., tout en admettant la possibilité de formation du produit (*b*) considèrent comme « plus plausible » celle du produit (*a*); mais ils ne justifient pas cette interprétation en l'absence d'expérience avec les molécules marquées. On peut donc penser que c'est en effet le produit (*b*) qui se forme.

La cytosine, sous sa forme habituelle lactam 1, présente les charges de liaison les plus faibles sur les liaisons 1.6 et 1.2. La rupture de la liaison 1.6 explique la formation du produit (*b*). La rupture de la liaison 1.2 explique la formation des produits (*c*) et (*a*). Remarquons cependant que le produit (*a*) est un produit de rupture possible de l'ion positif de la forme tautomère lactam 2, par rupture de liaison la plus positive 3.4.

On voit donc que l'examen des diagrammes de charges de liaison des ions positifs permet d'interpréter les dissociations moléculaires en spectroscopie de masse selon les critères courants mais y apporte des précisions supplémentaires. Cette conclusion est confirmée par l'étude que nous avons faite sur d'autres composés comme le furane, l'aniline ou les phénols substitués.

Ce travail constitue la première application de la description d'une molécule en méthode de Hückel par les charges de liaison. A titre de comparaison nous avons donné dans la figure 1 la description ordinaire par indices de liaison. On remarquera que non seulement la nouvelle description est plus nuancée, mais qu'elle ne correspond pas toujours à l'ancienne : en particulier, le succès des interprétations que nous venons de donner dans le cas de l'uracile ou de la cytosine, plaide nettement en faveur de la



charge de liaison comme indice caractérisant la résistance à la rupture de la liaison chimique.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) Ce travail a bénéficié en plus de fonds nationaux français et italiens, de la subvention GM 12289-01 du Public Health Service des États-Unis (National Institute of General Medical Sciences).

(<sup>2</sup>) H. BÜDZIKIWICZ, C. DJERASSI, D. H. WILLIAMS, *Interpretation of mass spectra of organic compounds*, Holden Day, San Francisco, 1964.

(<sup>3</sup>) J. COLLIN, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 69, 1960, p. 375.

(<sup>4</sup>) G. DEL RE et S. DINER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5115.

(<sup>5</sup>) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley Interscience, New-York, 1963.

(<sup>6</sup>) J. M. RICE, G. O. DODECK et M. BARBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4569.

(<sup>7</sup>) A. PULLMAN et M. ROSSI, *Biochim. Biophys. Acta*, 88, 1964, p. 211.

(*Institut de Biologie physicochimique,  
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>  
et Istituto di Fisica Teorica,  
Gruppo Chimica Teorica del C. N. R., Università di Napoli.*)



CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de la structure cristalline du diméthyl-2.3 phénol et du méthyl-2 bromo-3 phénol.* Note (\*) de Mlle MONA MAZE, présentée par M. Jean Wyart.

Paramètres cristallins, groupe spatial et coordonnées des atomes; l'affinement de ces structures est en cours.

Les phénols encombrés sont des phénols substitués en ortho, dont l'acidité est extrêmement faible. C'est le cas par exemple du ditertio-butyl-2.6 méthyl-4 phénol, dont j'ai étudié la structure <sup>(1)</sup> par diffraction des rayons X et qui est caractérisée par l'absence de liaison hydrogène. Ce caractère avait d'ailleurs été également mis en évidence par des études antérieures portant sur les propriétés physicochimiques, en particulier les moments dipolaires <sup>(2)</sup>, et les spectres infrarouges <sup>(3)</sup>.

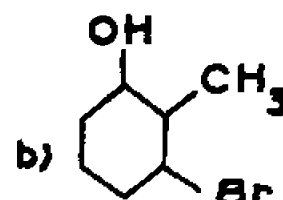
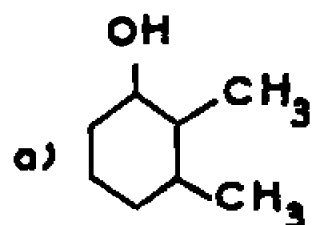
Dans le cas des phénols peu encombrés, l'acidité reste très faible; pour expliquer ces anomalies, M. Rumpf a émis l'hypothèse d'une faible déformation du noyau benzénique.

Pour vérifier cette hypothèse, l'étude de la structure de deux phénols peu encombrés a été entreprise; ces deux phénols sont :

a. le diméthyl-2.3 phénol;

b. le méthyl-2 bromo-3 phénol

dont les formules chimiques sont respectivement :



Le diméthyl-2.3 phénol cristallise en plaquettes transparentes. Ces plaquettes ont une section rectangulaire, elles sont allongées suivant l'axe *c* et fondent à 75°C.

Le méthyl-2 bromo-3 phénol cristallise en aiguilles transparentes. Ces aiguilles ont une section triangulaire, elles sont allongées suivant l'axe *c* et fondent à 94°C.

Ces deux composés se subliment à température ordinaire; il a été nécessaire de les protéger pendant toute la durée de l'étude en les introduisant dans des tubes en verre de Lindemann. Leurs cristaux appartiennent au système orthorhombique; leurs caractéristiques cristallines sont les suivantes :

Diméthyl-2.3 phénol <sup>(4)</sup> :

$$a = 5,89 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 24,60 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad c = 4,80 \pm 0,03 \text{ \AA};$$

groupe spatial : P 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>; nombre de molécules par maille : 4.



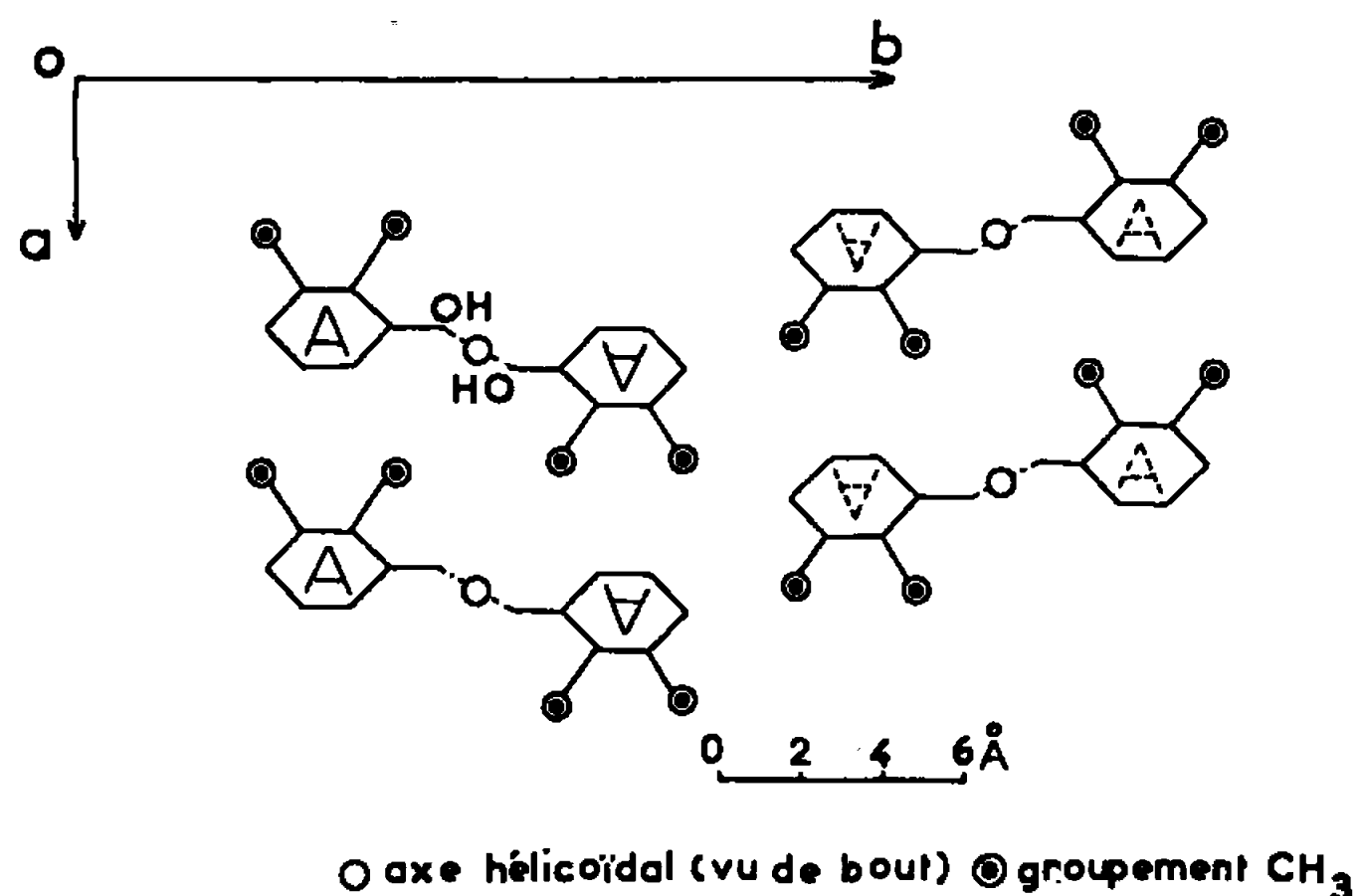


Fig. 1. — Diméthyl-2.3 phénol : chaînes de molécules vues de haut, projetées sur le plan  $Oxy$ .

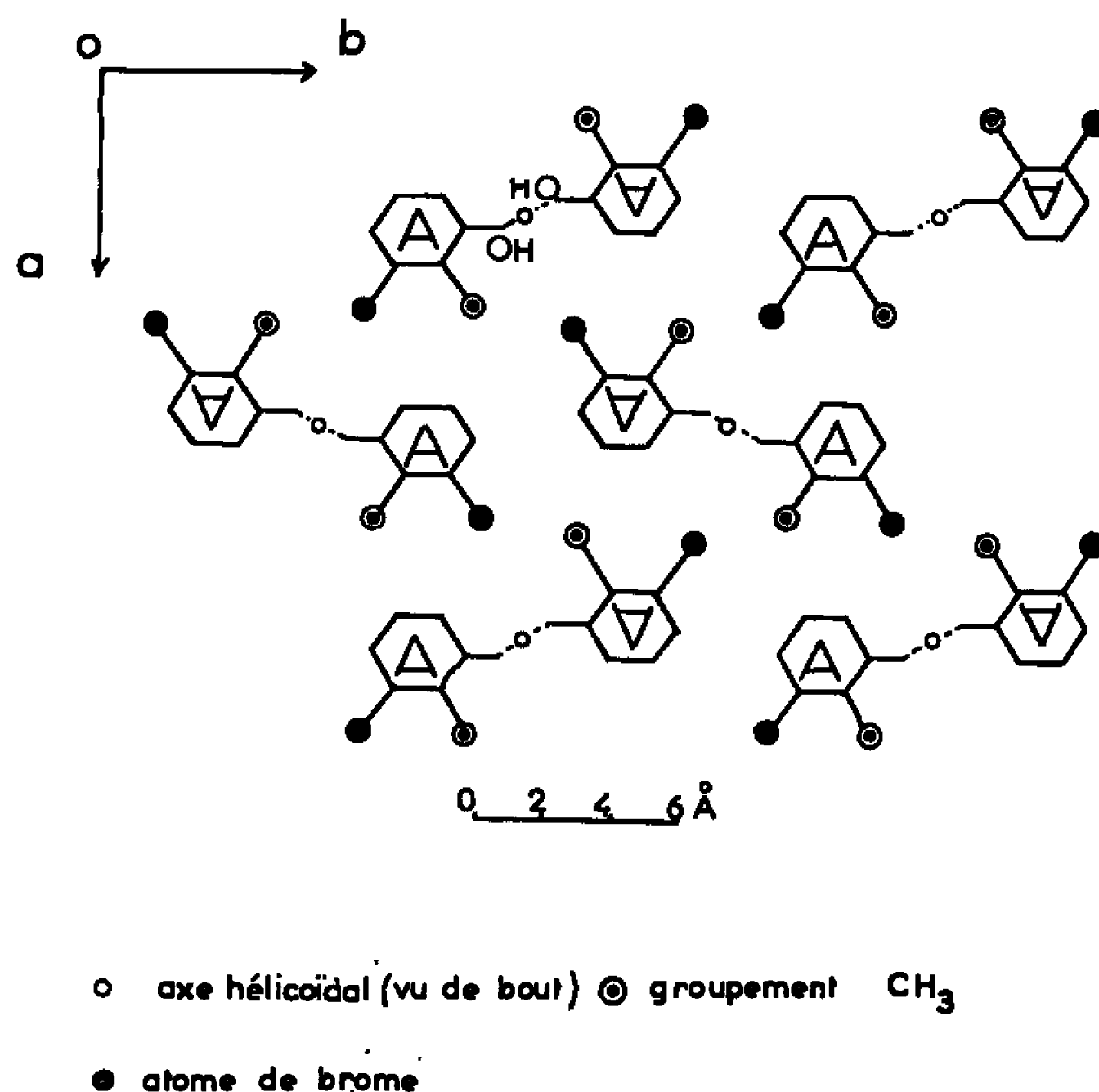


Fig. 2. — Méthyl-2 bromo-3 phénol : chaînes de molécules vues de bout et projetées sur le plan  $Oxy$ .

Méthyl-2 bromo-3 phénol :

$$a = 12,13 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad b = 12,45 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad c = 4,68 \pm 0,05 \text{ \AA};$$

groupe spatial :  $Pna2_1$ ; nombre de molécules par maille : 4.

La structure du diméthyl-2.3 phénol a été résolue par une méthode d'essais et erreurs; celle du méthyl-2 bromo-3 phénol par la méthode de l'atome lourd. L'affinement partiel de ces structures a été effectué par la méthode des moindres carrés appliquée à une partie des réflexions.



Les coordonnées atomiques du diméthyl-2.3 phénol sont :

Atome.	$x$ .	$y$ .	$z$ .
O.....	0,41	0,731	0,28
C <sub>1</sub> .....	0,42	0,675	0,27
C <sub>2</sub> .....	0,27	0,652	0,05
C <sub>3</sub> .....	0,27	0,593	—0,02
C <sub>4</sub> .....	0,44	0,563	0,15
C <sub>5</sub> .....	0,59	0,586	0,38
C <sub>6</sub> .....	0,58	0,646	0,41
C <sub>7</sub> .....	0,08	0,686	—0,12
C <sub>8</sub> .....	0,11	0,562	—0,21

Ces résultats ont été obtenus avec 105 réflexions pour la strate  $hk\ 0$ ; 168 pour la strate  $hk\ 1$ ; 59 pour la strate  $0\ kl$ ; les facteurs R étant respectivement de 0,18, 0,22, 0,16 et le facteur B calculé moyen 7,5.

Les coordonnées atomiques du méthyl-2 bromo-3 phénol sont :

Atomes.	$x$ .	$y$ .	$z$ .
Br.....	0,223	0,086	0,00
O.....	0,047	0,456	0,28
C <sub>1</sub> .....	0,035	0,322	0,28
C <sub>2</sub> .....	0,120	0,285	0,13
C <sub>3</sub> .....	0,132	0,163	0,17
C <sub>4</sub> .....	0,041	0,124	0,43
C <sub>5</sub> .....	0,044	0,294	0,47
C <sub>6</sub> .....	0,037	0,186	0,56
C <sub>7</sub> .....	0,200	0,340	0,03

Ces résultats ont été obtenus avec 186 réflexions pour la strate  $hk\ 0$ , et 172 pour la strate  $hk\ 1$ , les facteurs R étant respectivement de 0,18 et 0,16, et le facteur B calculé moyen  $4,4\ \text{\AA}^2$ .

Dans l'un et l'autre cas, les molécules semblent liées par des liaisons hydrogène OH...O formant des chaînes allongées suivant l'axe  $c$ . Ces structures diffèrent toutefois par la disposition relative de ces chaînes de molécules : dans le diméthyl-2.3 phénol, elles se déduisent les unes des autres par l'opération d'un axe hélicoïdal parallèle à  $b$  (*fig. 1*) et dans le méthyl-2 bromo-3 phénol par l'opération d'un plan de glissement parallèle à  $a$  et dans une direction  $\vec{n}(\vec{b} + \vec{c})$  (*fig. 2*).

Je poursuis l'affinement de ces structures au moyen de l'ensemble des réflexions observables.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) M. MAZE, C. RERAT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4612.

(<sup>2</sup>) P. RUMPF et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 283.

(<sup>3</sup>) J. J. WREN et P. M. LENTHEN, *J. Chem. Soc.* 1961, p. 2557.

(<sup>4</sup>) Les valeurs des paramètres du diméthyl-2.3 phénol sont en accord avec celles qui ont été publiées par M<sup>me</sup> Pandraud (<sup>5</sup>).

(<sup>5</sup>) M<sup>me</sup> GILLIER-PANDRAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1960.



CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du traitement de la surface métallique sur l'oxydation du calcium.* Note (\*) de MM. **JACQUES AUBRY** et **ROLAND STREIFF**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation d'échantillons de calcium polis à l'air suit un régime à vitesse constante et rapide. Si le polissage est suivi d'un traitement thermique sous vide, le régime linéaire rapide n'est atteint qu'après une période intermédiaire au cours de laquelle l'oxyde superficiel est protecteur. La durée de cette période dépend de la nature de l'abrasif de polissage. Avec le carbure de silicium, cette période est courte mais avec l'émeri elle peut dépasser 24 h à 620°C.

D'après la règle de Pilling et Bedworth et leurs travaux expérimentaux <sup>(1)</sup>, l'oxyde de calcium ayant un coefficient d'expansion inférieur à l'unité n'est pas protecteur et la cinétique d'oxydation du métal devrait suivre une loi linéaire <sup>(2)</sup>. Mais des travaux plus récents [<sup>(3)</sup>, <sup>(5)</sup>] donnent

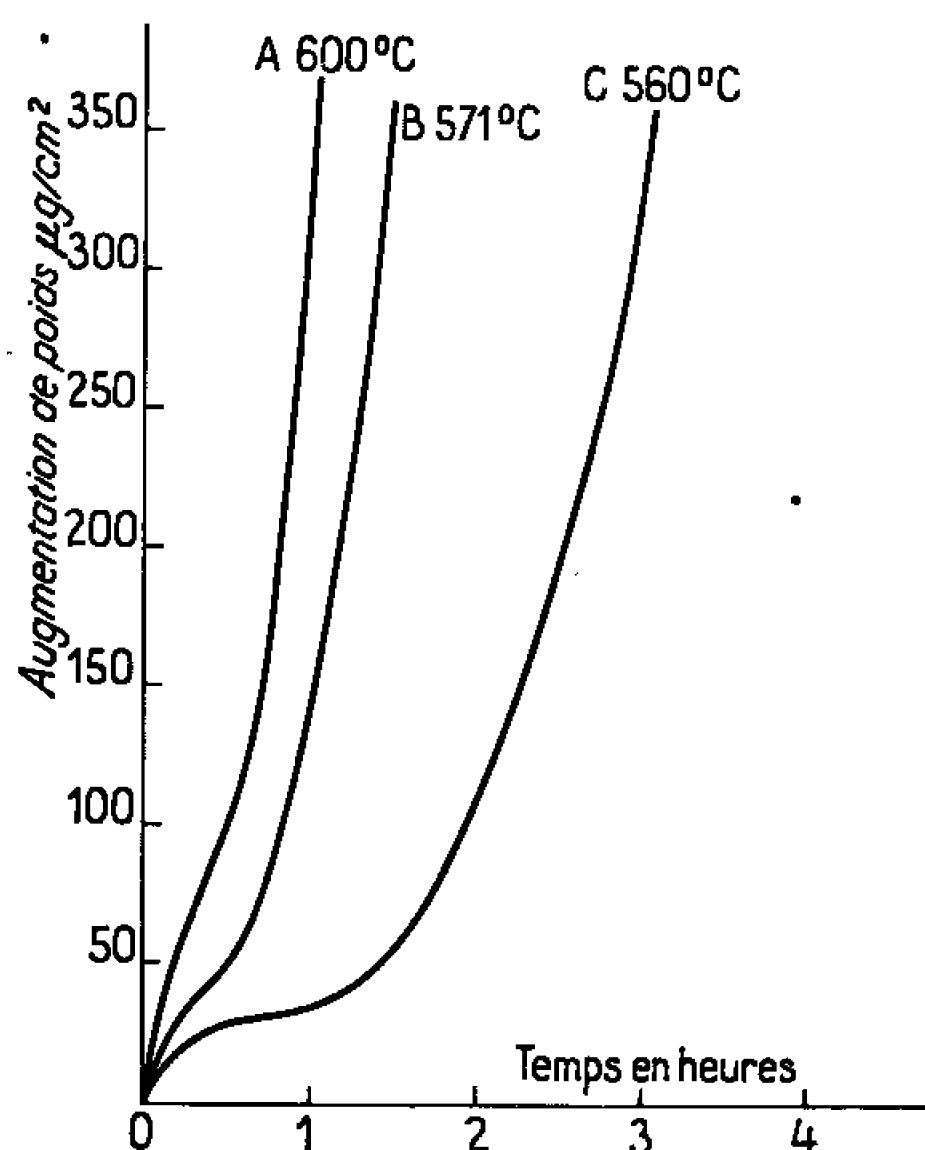


Fig. 1.

des résultats contradictoires ce qui laisse supposer que le phénomène est plus complexe que celui envisagé par Pilling.

Une étude systématique de l'oxydation du calcium par l'oxygène sec nous a permis de mettre en évidence l'influence très importante du traitement de la surface du métal sur la cinétique de l'oxydation et la morphologie des pellicules d'oxyde formé.

Pour des échantillons oxydés directement après un polissage mécanique rapide, fait à l'air, au papier abrasif à base de carbure de silicium, les isothermes de gain de poids montrent que l'oxydation n'atteint un régime linéaire qu'après une période initiale où la vitesse de réaction décroît en fonction du temps (fig. 1). Cette première étape est suivie d'une étape



intermédiaire au cours de laquelle la réaction s'accélère jusqu'à atteindre la vitesse constante finale. Aux températures les plus élevées, cette seconde étape masque souvent la première (courbe A de la figure 1).

La décroissance de la vitesse aux premiers instants de la réaction suggère l'existence d'une couche protectrice d'oxyde. Un examen des échantillons oxydés montre effectivement que ceux-ci sont recouverts d'un film sombre compact et très adhérent au métal. Sur ce film se développent des pustules d'oxyde blanc très friable consécutives à des ruptures locales de celui-ci (*fig. 2*). Ce processus de desquamation de la couche protectrice

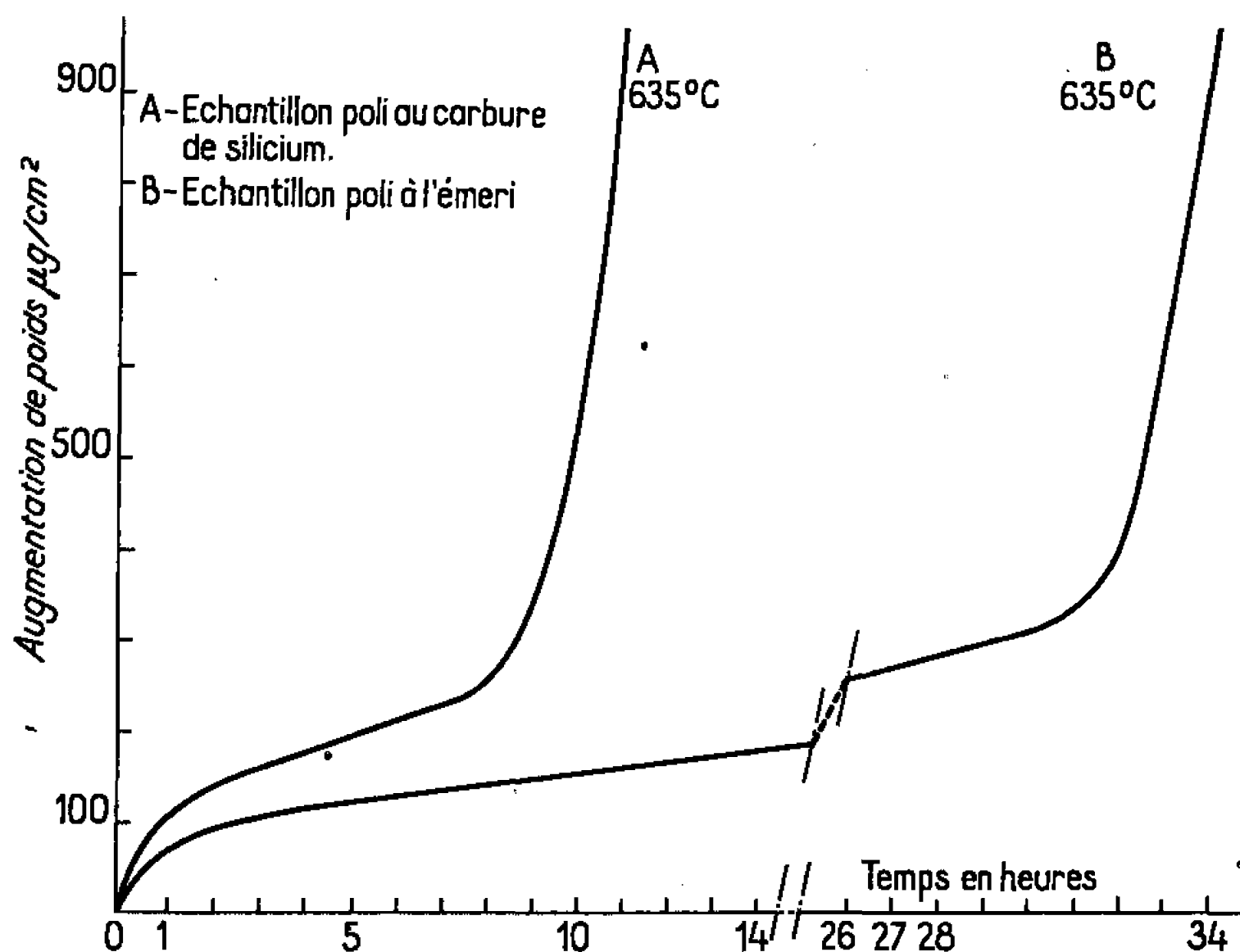


Fig. 4.

entraîne l'augmentation de la vitesse au cours de la seconde étape cinétique. Le nombre de ces germes de rupture croît avec la température (*fig. 2*).

Les résultats relatifs à des échantillons polis mais oxydés seulement après un traitement thermique sous vide provoquant la sublimation d'une couche superficielle de métal se distinguent essentiellement des précédents par une attaque plus uniforme de l'échantillon, une résistance plus grande

#### EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 2.

- (A) Échantillon oxydé 5 h à 550°C (G × 2);  
 (B) » » 3 » 571 » (G × 2);  
 (C) » » 10 » 650 » (G × 2).

Fig. 3.

- (A) Échantillon oxydé 20 mn à 635°C (G × 2);  
 (B) » » 8 h à 635 » (G × 2);  
 (C) » » 45 » 635 » (G × 2).



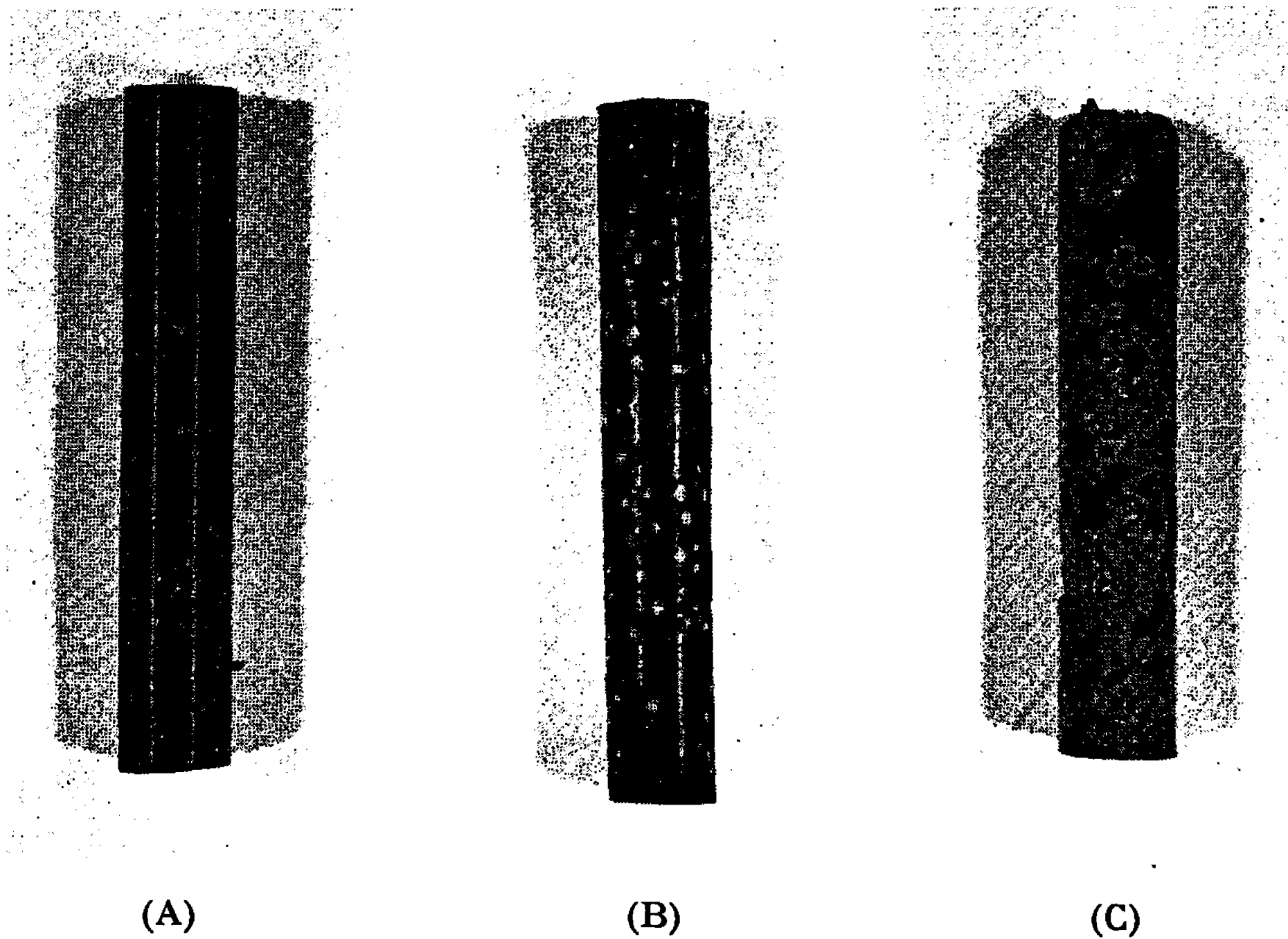


Fig. 2.

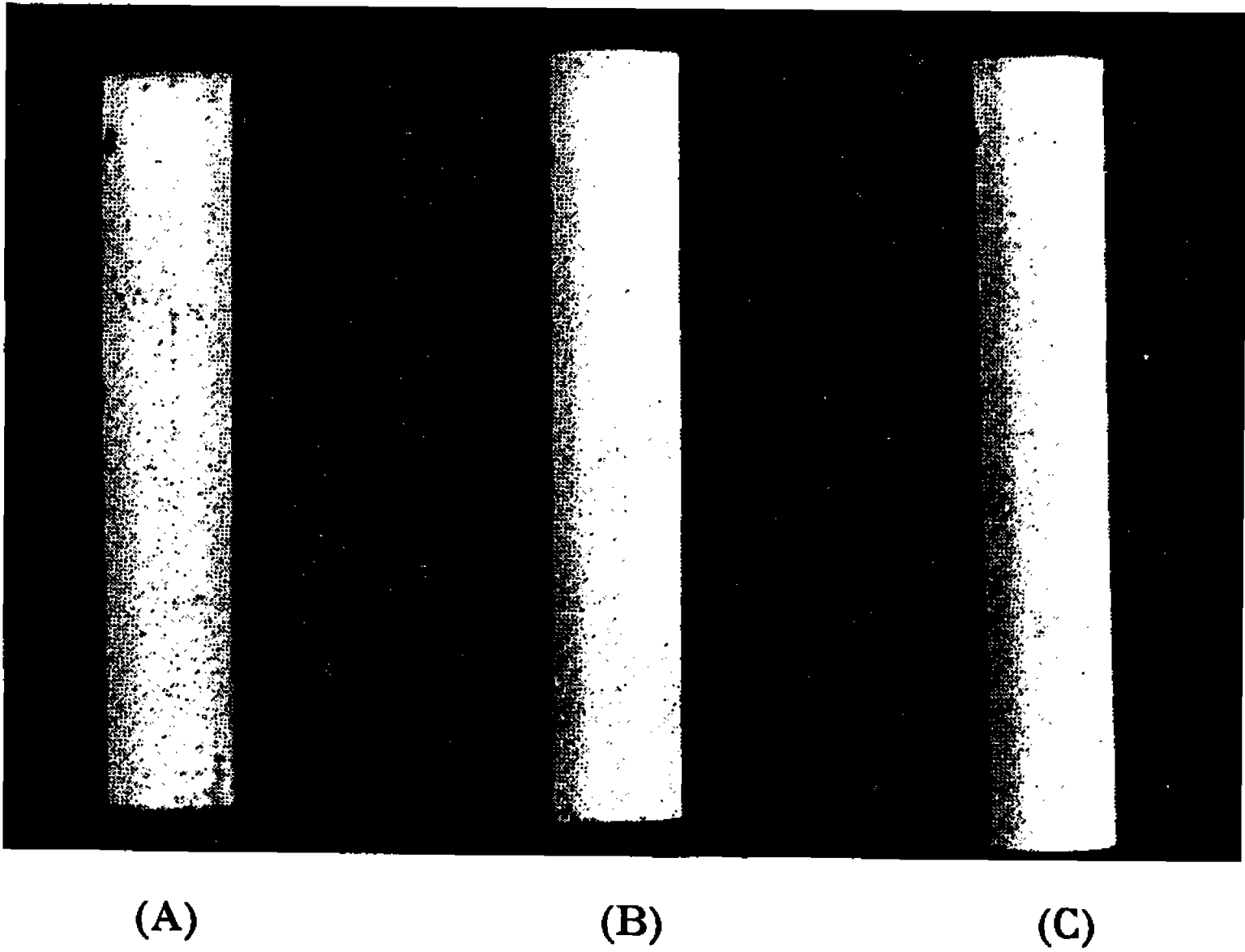


Fig. 3.



à l'oxydation et une influence de la nature de l'abrasif utilisé au cours du polissage. La sublimation du métal au cours du traitement thermique préalable est rendue possible par la forte tension de vapeur du calcium aux températures des expériences et a pour effet de détruire le film de préoxydation existant à la surface du métal à la suite du polissage à l'air.

L'étude cinétique montre que dans ce cas la période protectrice initiale se poursuit pendant plusieurs heures (*fig. 4*). D'autre part, les échantillons se recouvrent de deux couches uniformes d'oxyde, l'une sombre compacte du côté métal, l'autre blanche friable du côté oxygène (*fig. 3*). La période

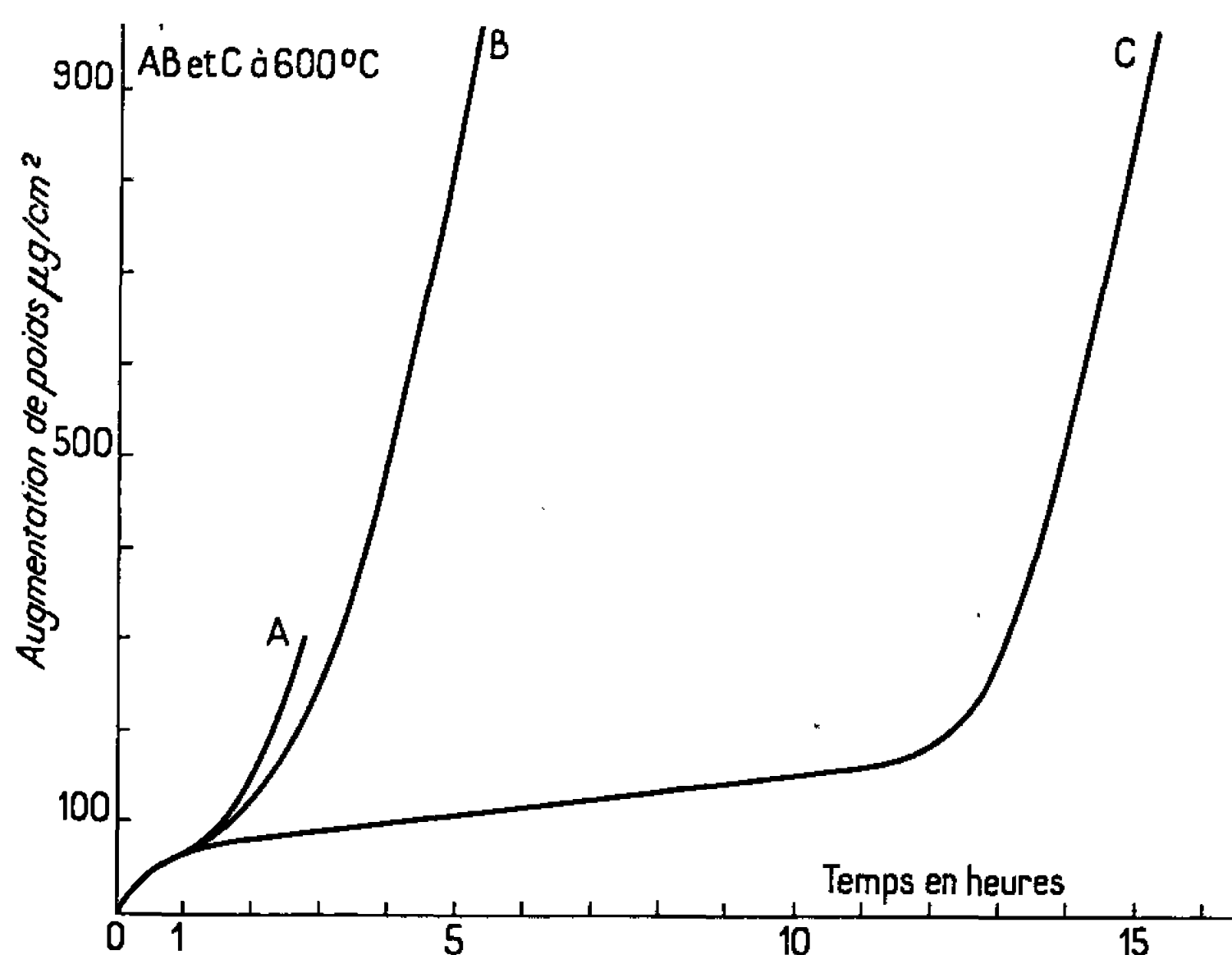


Fig. 5.

linéaire précédant l'accélération de la vitesse de la réaction correspond à la croissance de la couche d'oxyde blanc, croissance dont la vitesse est contrôlée par la diffusion des ions métal à travers la couche protectrice sous-jacente ayant atteint une épaisseur limite.

La rupture de cette couche protectrice instable amorçant l'oxydation interne est très sensible à la nature de l'abrasif utilisé lors du polissage de la surface. Ainsi, pour des échantillons polis au papier à base de carbure de silicium, la durée de la période d'oxydation protectrice varie considérablement d'un essai à l'autre à une même température et cela sans relation apparente avec l'épaisseur atteinte (*fig. 5*). Dans la plupart des essais, la période pseudo-linéaire intermédiaire n'existe même pas du fait de la rupture précoce du film compact. Par contre, dans le cas d'échantillons polis à l'émeri, la période protectrice est toujours plus longue (supérieure à 24 h à 620°C) et elle n'a jamais lieu avant la période pseudo-linéaire.



Enfin, il est à remarquer que la vitesse d'édification et de croissance du film protecteur est plus faible dans le cas d'échantillons polis à l'émeri (*fig. 4*). Ces résultats sont comparables à ceux observés par Gregg et Jepson dans leur étude sur l'influence du traitement de la surface métallique, et en particulier de la nature de l'abrasif de polissage, sur la cinétique de l'oxydation du magnésium <sup>(6)</sup>.

La cause principale des différences ainsi apparues dans la cinétique de l'oxydation du calcium tient aux différences de quantité et de nature des impuretés présentes à la surface du métal après traitement. Dans les abrasifs utilisés, le carbure de silicium plus fragile que l'émeri reste plus facilement enchâssé dans le métal. Ces impuretés agissent comme particules discrètes soit en créant des points de nucléation pour une recristallisation du film d'oxyde protecteur d'où sa rupture, soit en changeant le nombre de sites vacants dans le réseau et donc la vitesse de diffusion des ions métal à travers le film d'oxyde.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) PILLING et BEDWORTH, *J. Inst. of Metals*, 1, 1923, p. 529-582.

(<sup>2</sup>) BENARD, *L'oxydation des métaux*, 1, *Processus fondamentaux*, p. 183 et 418.

(<sup>3</sup>) CUBICCIOTTI, *J. Amer. Soc.*, 74, 1952, p. 557-558.

(<sup>4</sup>) GREGG et JEPSON, *J. Chem. Soc. (London)*, 1960, p. 712-716.

(<sup>5</sup>) CHANDRASEKHARAIAH, *J. Elect. Soc.*, 108, 1961, p. 1008-1012 et MARGRAVE.

(<sup>6</sup>) GREGG et JEPSON, *J. Inst. of Metals*, 87, 1958-1959, p. 187-203.

(Laboratoire de Chimie minérale,  
Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la composition des hydroxyapatites alcalino-terreuses sur leurs propriétés d'échangeurs d'ions*. Note (\*) de MM. FRANÇOIS SAMEC et GÉRARD MONTEL, présentée par M. Georges Chaudron.

A la température ordinaire, l'hydroxyapatite calcique fixe les ions  $F^-$ , mais ne fixe pas les ions  $Cl^-$ . Aucune apatite alcalino-terreuse ne fixe d'ailleurs les ions  $Cl^-$  dans ces conditions.

A  $250^\circ$ , un échange  $OH^-—Cl^-$  appréciable ne se produit qu'avec les apatites mixtes strontio-barytiques : cet échange est partiellement réversible.

On interprète ces observations en considérant la variation du diamètre des canaux qui traversent le réseau des apatites, en fonction de la composition de ces dernières.

On sait, depuis longtemps, que l'hydroxyapatite calcique,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , non calcinée, peut fixer, à la température ordinaire, les ions fluor en solution aqueuse : on considère, en général, qu'il s'agit d'une réaction d'échange d'anions, qui met en jeu les ions  $OH^-$  de l'apatite et les ions  $F^-$  en solution [(<sup>1</sup>) à (<sup>6</sup>)].

Mais, dans cette réaction, la capacité d'échange de l'hydroxyapatite est inférieure au quart de la capacité théorique, qui correspond à 2 ions-g  $OH^-$ /mole. En outre, la réaction d'échange n'est pas entièrement réversible.

Nous avons cherché à interpréter ces observations. Pour cela, nous avons étudié systématiquement les réactions qui peuvent se produire entre les ions  $Cl^-$  en solution aqueuse d'une part, et les ions  $OH^-$  des hydroxyapatites calcique, stroncique, barytique, ou de leurs solutions solides binaires, d'autre part : nous avons substitué, dans cette étude, les ions  $Cl^-$  aux ions  $F^-$ , pour éviter des réactions parasites auxquelles ces derniers donnent naissance (<sup>4</sup>) :

Les hydroxyapatites calcique et stroncique, et les solutions solides entre ces composés, ont été préparées par double décomposition entre des solutions aqueuses de phosphate disodique et de nitrate (ou de mélanges de nitrates) alcalino-terreux, à un  $pH > 12$ , en utilisant la technique expérimentale décrite par Rathje (<sup>6</sup>). L'hydroxyapatite barytique, et les solutions solides entre ce composé et l'hydroxyapatite stroncique, ont été préparées en neutralisant des solutions aqueuses de baryte (ou de baryte et de strontiane) par une solution aqueuse d'acide orthophosphorique, et en maintenant un  $pH$  supérieur à 13 par addition de soude Sørensen : cette méthode est dérivée de celle qui a été décrite par Koutchesfehiani et l'un de nous (<sup>7</sup>). Toutes les apatites obtenues ont été séchées à  $60^\circ$ .

Nous avons effectué tous nos essais sur colonnes d'échangeur soit à la température ordinaire, soit à  $250^\circ$ , sous pression, dans un autoclave en



acier inoxydable spécialement conçu <sup>(8)</sup>. La traversée des colonnes par les solutions durait environ 15 mn.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

*A la température ordinaire*, les ions  $\text{Cl}^-$  ne sont fixés par aucune apatite alcalino-terreuse : dans ces conditions, les ions  $\text{Cl}^-$  ont donc un comportement très différent de celui des ions  $\text{F}^-$ .

A 250°, les résultats dépendent de la composition des hydroxyapatites utilisées : on observe, en effet, que les hydroxyapatites calcique, stroncique, ou leurs solutions solides, fixent une proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  comprise entre 0,02 et 0,05 ions-g/mole, soit environ le centième de leur capacité d'échange théorique. Il est alors possible d'éluer, par un traitement à la soude N/10, entre 40 et 60 % des ions  $\text{Cl}^-$  fixés par l'apatite.

Par contre, les solutions solides d'hydroxyapatites stroncique et barytique présentent des capacités d'échange beaucoup plus élevées : on voit, en effet,

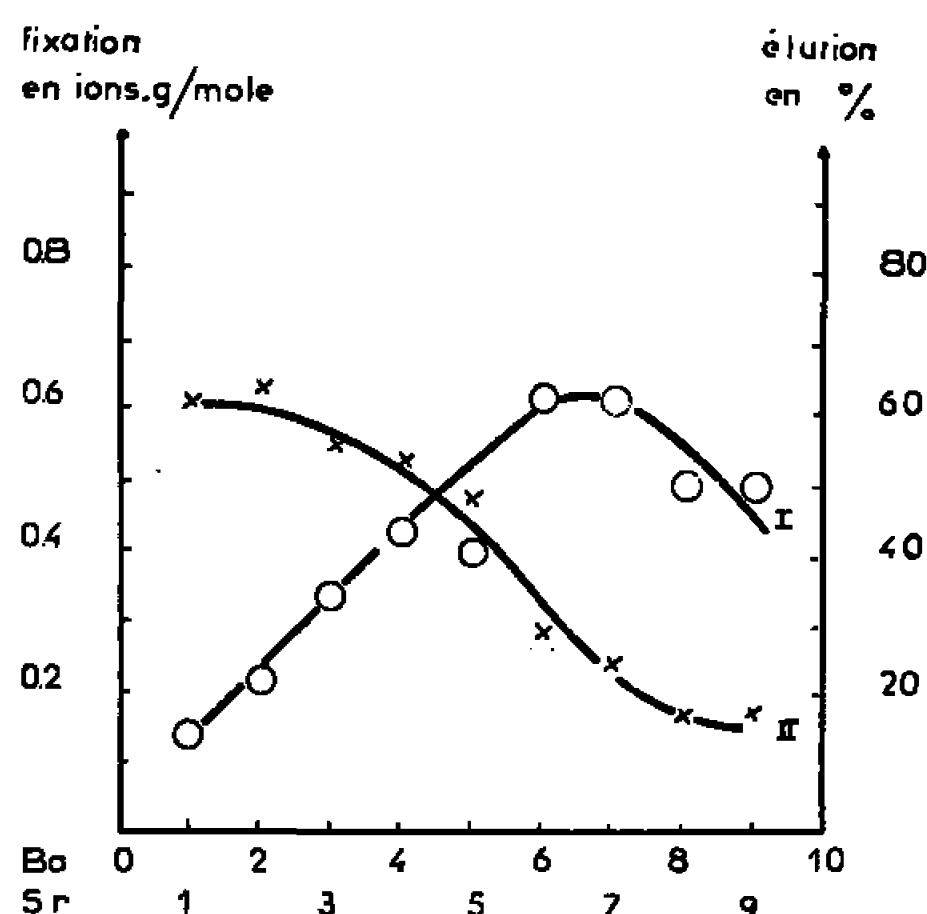


Fig. 1. — Influence de la composition des hydroxyapatites strontio-barytiques sur les réactions d'échange d'ions avec les solutions de chlorure :

Courbe I : Courbe de fixation des ions  $\text{Cl}^-$ .

» II : Courbe d'élution des ions  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{OH}^-$ .

sur la figure 1 (courbe I), que la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  fixés par ces apatites croît avec leur teneur en baryum, et atteint une valeur maximale de 0,65 ions-g  $\text{Cl}^-$ /mole lorsque l'hydroxyapatite initiale contient environ 6 ions  $\text{Ba}^{++}$  pour 4 ions  $\text{Sr}^{++}$ . Lorsqu'on se rapproche de la composition de l'hydroxyapatite barytique, la capacité d'échange diminue.

Mais on observe d'autre part, dans les conditions de nos expériences, que la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  élués par une solution de soude N/10, varie en sens inverse de la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  fixés : on voit, sur la figure 1 (courbe II), que la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  élués est inférieure à 20 % de la quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  fixés, quand cette quantité est maximale.

Dans le but de vérifier si les molécules d'eau interviennent dans ces phénomènes, nous avons comparé les résultats précédents à ceux qu'on obtient en effectuant les mêmes réactions dans l'état solide : pour cela,



nous avons chauffé les différentes apatites alcalino-terreuses, pendant 48 h à 250°, en atmosphère d'azote desséché, après les avoir soigneusement mélangées à du chlorure de sodium solide en excès. Après réaction, l'excès de chlorure était éliminé par lavage à l'eau, et les hydroxyapatites chlorées étaient traitées, dans les mêmes conditions, par un excès de soude solide : les ions  $\text{Cl}^-$  ainsi libérés, étaient dissous dans l'eau et dosés.

Nous avons observé, tout d'abord, que les réactions d'échange dans l'état solide sont *réversibles*, contrairement aux réactions réalisées en présence d'eau dans les mêmes conditions : après traitement à la soude solide, les apatites retiennent une quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  à peine décelable.

Par ailleurs, les taux de fixation d'ions  $\text{Cl}^-$  par réaction dans l'état solide, sont comparables à ceux qui ont été obtenus en présence d'eau, et varient de la même façon que ces derniers en fonction de la composition

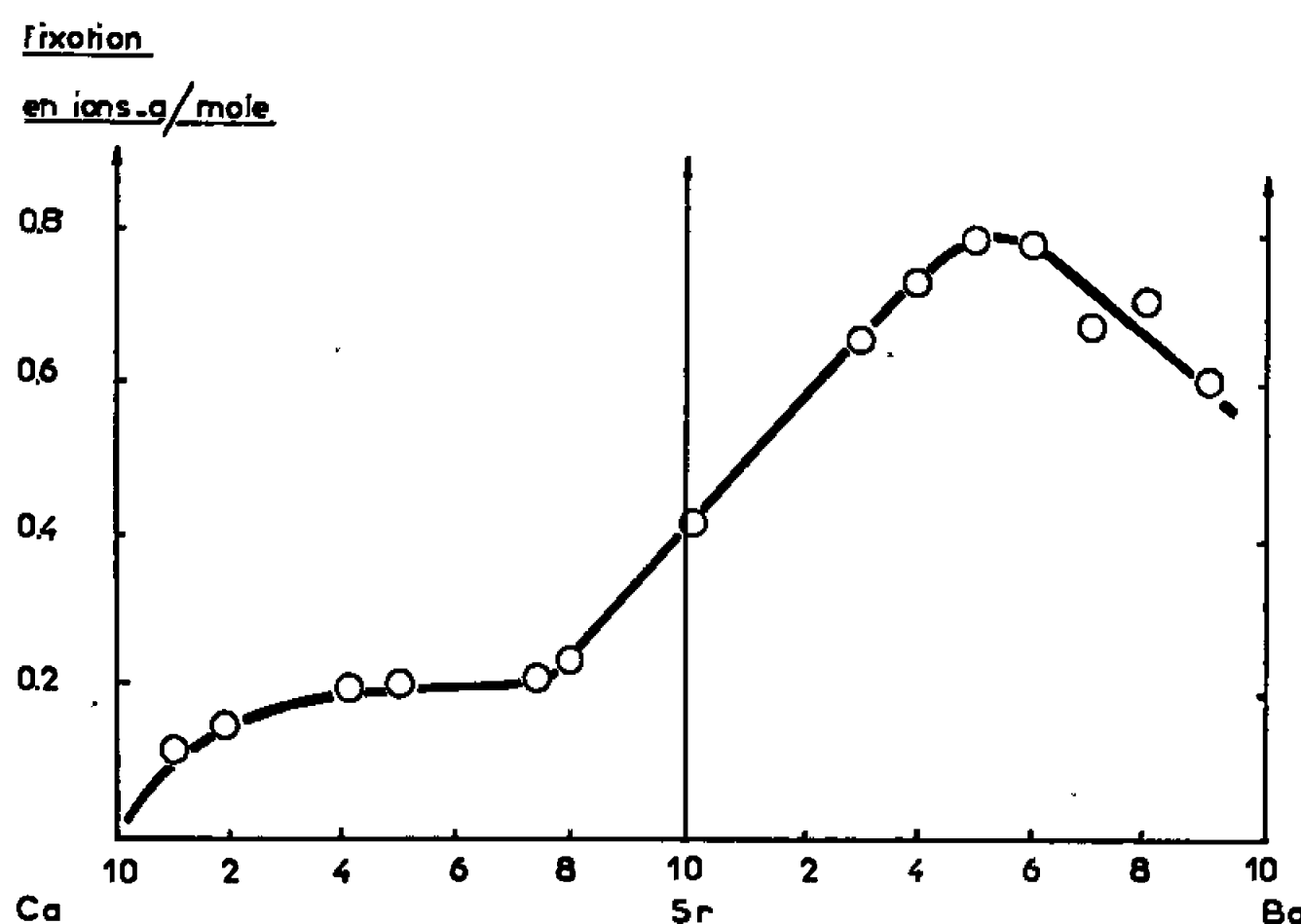


Fig. 2. — Influence de la composition des hydroxyapatites alcalino-terreuses sur la fixation des ions  $\text{Cl}^-$  par réactions dans l'état solide.

des apatites. Les résultats des essais sont représentés sur la courbe de la figure 2 : on retrouve, en particulier une fixation maximale des ions  $\text{Cl}^-$  par l'apatite mixte strontio-barytique qui contient 6 ions  $\text{Ba}^{++}$  pour 4 ions  $\text{Sr}^{++}$ .

Nous avons interprété ces résultats en nous référant à la structure des apatites : on sait, en effet, que les solides de cette famille cristallisent dans le système hexagonal (groupe d'espace  $P6_3/m$ ), et que les ions  $\text{OH}^-$  sont localisés dans des canaux dont les axes coïncident avec les axes sénaires hélicoïdaux des mailles cristallines  $[(^0), (^{10}), (^{11})]$ . L'un de nous a montré, en comparant certaines propriétés chimiques des apatites alcalino-terreuses, que le diamètre de ces canaux varie dans le même sens que le paramètre  $a$  de la maille hexagonale  $(^{12})$  : il s'accroît donc quand on passe de l'hydroxyapatite calcique à l'hydroxyapatite strontique, puis à l'hydroxyapatite barytique  $(^{13})$ .

Il paraît raisonnable d'admettre que des échanges appréciables ne peuvent se produire que si les canaux ont un diamètre suffisant pour permettre



une diffusion rapide des ions : on comprend ainsi que les échanges  $\text{OH}^-$ — $\text{F}^-$  apparaissent dans des conditions où les échanges  $\text{OH}^-$ — $\text{Cl}^-$  ne sont pas possibles, puisque le rayon des ions  $\text{F}^-$  ( $r = 1,33 \text{ \AA}$ ) est très inférieur à celui des ions  $\text{Cl}^-$  ( $r = 1,81 \text{ \AA}$ ).

Nos expériences montrent que les échanges  $\text{OH}^-$ — $\text{Cl}^-$  ne se produisent que si le rayon des canaux est au moins égal à celui de l'hydroxyapatite stroncique. En outre, l'énergie qu'il faut fournir aux systèmes pour que les réactions se produisent avec une vitesse suffisante est, même dans ce cas, relativement élevée, puisqu'il faut opérer à  $250^\circ$  pour obtenir des échanges notables.

Nous pensons, par ailleurs, que l'existence d'un maximum sur les courbes de fixation des ions  $\text{Cl}^-$ , peut être reliée à une diminution de la stabilité des apatites strontio-barytiques quand leur teneur en baryum devient élevée <sup>(8)</sup>.

Enfin, le problème de l'irréversibilité des réactions d'échange sera envisagé dans une prochaine publication.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(1) H. ADLER, G. KLEIN et F. K. LINDSAY, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, p. 163.

(2) A. S. BEHRMAN et H. GUSTAFSON, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, p. 1011.

(3) G. MONTEL, *Ann. Chim.*, 13<sup>e</sup> série, 3, 1958, p. 332.

(4) H. G. MC CANN, *J. Biol. Chem.*, 201, 1953, p. 247.

(5) A. KNAPPWOST, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 371.

(6) W. RATHJE, *Ber.*, 74 B, 1941, p. 342.

(7) S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 463.

(8) F. SAMEC, *Thèse*, Toulouse, novembre 1965.

(9) S. NARAY-SZABO, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 387.

(10) M. MEHMEL, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 323.

(11) C. A. BEEVERS et D. B. MC INTYRE, *Miner. Mag.*, 27, 1946, p. 254.

(12) G. MONTEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 468.

(13) A. N. AKHAVAN-NIAKI, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 51.

(Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences,  
38, rue des Trente-Six Ponts, 31-Toulouse.)



CIIIMIE ORGANIQUE. — *Additions diéniques sur les anthracènes mésodisubstitués. Nouveaux exemples de formations simultanées d'adducts isomères en « méso » et en « benzo ».* Note (\*) de MM. JEAN RIGAUDY et KHA VANG THANG, présentée par M. Charles Dufraisse.

Dans l'addition de l'anhydride maléique aux dichloro-9.10 et dibromo-9.10 anthracènes, Ia et Ib, on a isolé en faibles proportions les adducts en « benzo », IIa et IIb, à côté des adducts en « méso », déjà connus, IIIa et IIIb. Dans le cas du dinitro-9.10 anthracène Ic, le même philodiène n'a conduit qu'à l'adduct en méso IIIc; toutefois avec l'acrylonitrile, on a de nouveau trouvé les deux adducts isomères, « benzo » VII et « méso » VIII.

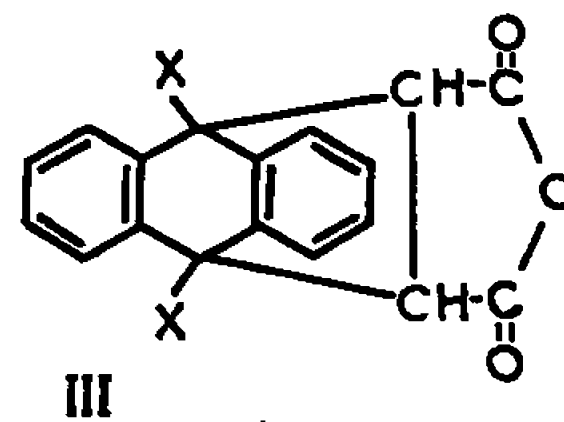
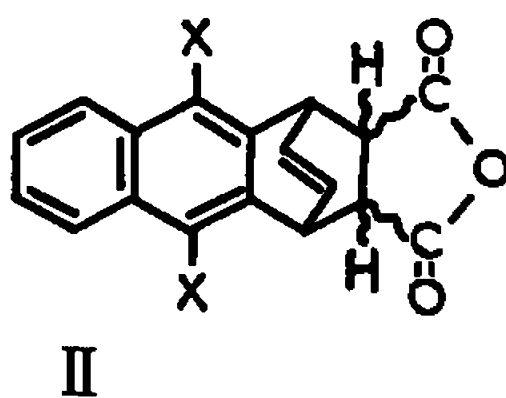
En série anthracénique, sachant que l'addition de l'anhydride maléique s'effectue soit exclusivement en « méso » (9-10) comme avec l'anthracène lui-même (<sup>1</sup>), soit parfois exclusivement en « benzo » (1-4) comme avec le diphenyl-9.10 anthracène (<sup>2</sup>), on pouvait s'attendre, avec certains dérivés, à une éventuelle compétition entre ces deux modes de fixation. Nous avons montré récemment que c'est effectivement ce qui se passe si l'on choisit comme substrats des phényl-9 anthracènes portant sur le sommet 10 divers substituants tels que Cl, Br ou NO<sub>2</sub> (<sup>3</sup>).

Ce résultat incitait évidemment à réexaminer le comportement dans la synthèse diénique des anthracènes mésodisubstitués par ces groupements : Ia, Ib et Ic, qui étaient considérés jusqu'à présent comme réagissant uniquement en méso avec ce philodiène [voir en particulier (<sup>4</sup>)].

Dans les deux premiers cas, Ia et Ib, nous avons bien réussi à mettre en évidence la formation de nouveaux adducts en benzo, II, à côté des adducts isomères en méso, III, mais en très faibles proportions. Un reflux plus ou moins prolongé d'une solution des réactifs dans le xylène n'en fournissant que des traces, la meilleure technique pour les obtenir est d'opérer sans solvant, en chauffant à température élevée le dérivé anthracénique dans l'anhydride maléique fondu en gros excès (5 à 7 moles) jusqu'à prise en masse du mélange. Les adducts II sont ensuite extraits par des lavages au cyclohexane dans lequel ils sont beaucoup plus solubles que les adducts III. On isolait ainsi, à partir de Ia, après 4 mn de chauffage à 200-210°, 1,5 % d'adduct IIa, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F<sub>inst</sub> 210-211° (décomp.) (éther), à côté de 79 % d'adduct IIIa, F<sub>inst</sub> 298-299° (décomp.) (xylène) [F d'après (<sup>4</sup>), 257-258°; d'après (<sup>5</sup>), 258-259°]. De même, à partir de Ib, après 4 mn de chauffage à 180-185°, on séparait 1,5 % environ d'adduct IIb, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, F<sub>inst</sub> 202-203° (décomp.) (éther), de 54 % d'adduct IIIb, F<sub>inst</sub> 294-295° (décomp.) (xylène) [F d'après (<sup>4</sup>), 263-264°; d'après (<sup>6</sup>), 263°].



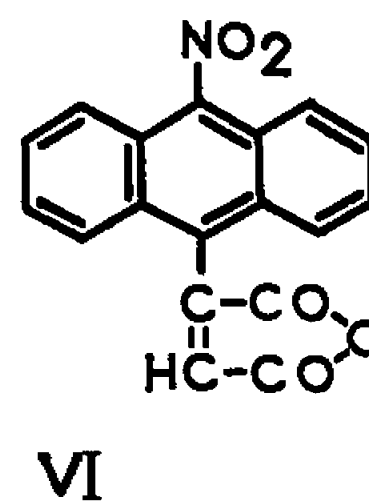
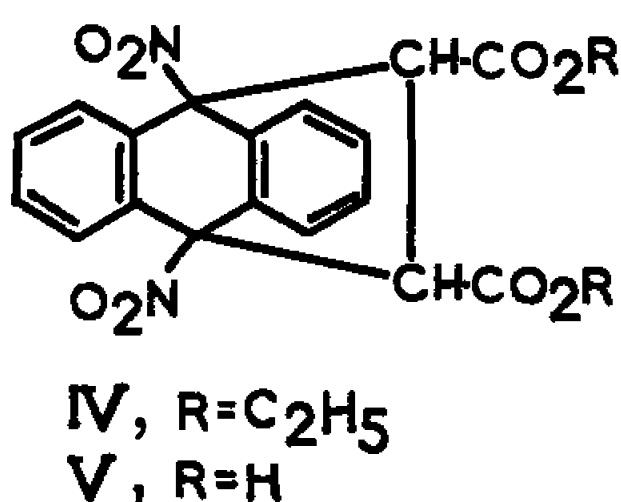
I



**a, X=Cl**

$$b, X = Br$$

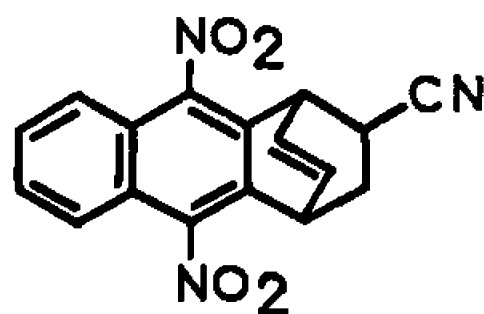
c, X=NO<sub>2</sub>



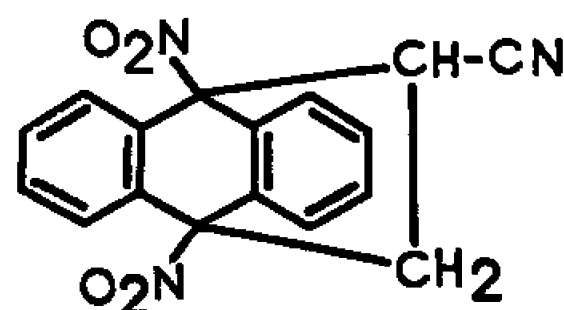
Avec le dinitro-9.10 anthracène, Ic, très peu réactif, il est nécessaire, ainsi que l'avait déjà signalé Fedorov (<sup>4</sup>), d'effectuer un chauffage prolongé dans l'anhydride maléique fondu en excès. Dans ces conditions, nous n'avons pas trouvé d'adduct en benzo, IIc, mais nous avons pu isoler directement l'adduct en méso, IIIc, alors que notre prédécesseur passait, par un traitement à l'éthanol, au diester éthylique IV, puis par saponification au diacide V. Suivant notre technique, après un chauffage du mélange [Ic : 0,1 g; anh. maléique : 0,25 g] en tube scellé à 200° durant 3 h 30 mn, on extrayait par épuisement au benzène à chaud 30 % d'adduct IIIc, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, F<sub>inst</sub> 349-350° (sublim.) (acétonitrile) [ $\nu_{\text{NO}_2 \text{ allyl}}$  = 1550 et 1560 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{CO anh}}$  = 1792 et 1869 cm<sup>-1</sup>]. Ce composé donnait bien, par bref reflux dans l'éthanol, le diester IV, F<sub>inst</sub> 268-269° [F d'après (<sup>4</sup>), 267-268°] et par ébullition dans la soude aqueuse le diacide V, F<sub>inst</sub> 286-287° [F d'après (<sup>4</sup>), 281-283°], toutefois, contrairement à ce que



pensait Fedorov, l'ébullition dans l'*acide acétique* n'est pas suffisante pour transformer ce diacide V en anhydride IIIc (pour lequel il indiquait F<sub>inst</sub> 285-286°). En fait, la déshydratation s'effectue aisément, mais par un bref reflux (5 mn) dans l'*anhydride acétique*. Il y a lieu d'ailleurs de ne pas poursuivre trop longtemps ce reflux car il détermine une transformation imprévue de IIIc. Cette transformation, lente, mais totale après 6 h environ, aboutit à un composé en cristaux rouge orangé, F<sub>inst</sub> 283-284° (benzène), pour lequel la structure VI, C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>, paraît très probable d'après les données de l'analyse centésimale, d'après l'analogie du spectre ultraviolet avec celui du nitro-9 anthracène et du fait de la présence dans le spectre infrarouge des bandes attendues [ $\nu_{\text{CO anh}} = 1773 \text{ cm}^{-1}$  et  $1845 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NO}_2 \text{ arom}} = 1517 \text{ cm}^{-1}$ ]. Il s'agirait donc d'une aromatisation par perte des éléments de l'acide nitreux, NO<sub>2</sub> et H, et non pas du retour aux constituants initiaux selon le processus rétrodiénique classique. C'est sans doute l'anhydride acétique qui provoque cette dégradation qu'on n'a pas retrouvée pour l'adduct analogue IIIa.



VII



VIII

Le résultat ainsi obtenu dans la réaction de l'anhydride maléique avec le dinitro-9.10 anthracène n'implique pas que ce dernier ne puisse subir la synthèse diénique qu'en méso. De même que celle du dérivé anthracénique, la nature du philodiène joue un rôle essentiel dans l'orientation de l'addition. En plus de nos constatations antérieures (<sup>3</sup>), une preuve en est l'observation faite tout dernièrement (<sup>7</sup>), qu'avec le benzyne, le diphenyl-9.10 anthracène réagit non seulement en benzo mais aussi en méso. Nous avons pu le confirmer à nouveau ici avec un autre philodiène : l'acrylonitrile. Après avoir chauffé en tube scellé à 140° durant 6 jours du dinitro-9.10 anthracène (1 g) dans de l'acrylonitrile (3,5 ml) en présence d'hydroquinone, puis éliminé l'excès d'acrylonitrile, on peut séparer par chromatographie sur alumine neutre les deux adduits isomères de formule C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'adduct méso, VIII, F<sub>inst</sub> 212-213° (benzène) (solvate : F<sub>inst</sub> 202-203°) est en proportions dominantes (29 %); le second, VII, F<sub>inst</sub> 256-257° (benzène) n'est retiré qu'en faible rendement (1,75 %). Alors que VIII présente un spectre ultraviolet mésodihydro-anthracénique [dans EtOH :  $\lambda_{\text{max}}$ , 253 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,37$ )] le spectre de VII, [dans EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , 330 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,39$ )] rappelle celui de l' $\alpha$ -nitronaphtalène. En infrarouge la bande  $\nu_{\text{NO}_2}$  permet elle aussi de distinguer les deux adduits (VIII,  $\nu_{\text{NO}_2 \text{ alicycl}} = 1550$  et  $1560 \text{ cm}^{-1}$ ; VII,  $\nu_{\text{NO}_2 \text{ arom}} = 1510$  et  $1529 \text{ cm}^{-1}$ ).



La compétition entre positions « méso » et benzo » pour l'addition diénique semble, d'après ce qui précède, un phénomène assez fréquent chez les dérivés anthracéniques, au moins lorsqu'ils portent en méso des substituants désactivants.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) O. DIELS et K. ALDER, *Lieb. Ann.*, 486, 1931, p. 191; E. CLAR, *Ber.*, 65, 1932, p. 503.

(<sup>2</sup>) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M<sup>me</sup> L. VELLUZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 1073; Y. GILLET, *ibid.*, 17, 1950, p. 1141.

(<sup>3</sup>) J. RIGAUDY et KHA VANG THANG, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2527.

(<sup>4</sup>) B. P. FEDOROV, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Div. Chem. Sc., 3, 1947, p. 309.

(<sup>5</sup>) E. CLAR, *Ber.*, 64, 1931, p. 2199.

(<sup>6</sup>) O. DIELS et W. FRIEDRICHSEN, *Lieb. Ann.*, 513, 1934, p. 154.

(<sup>7</sup>) B. H. KLANDERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4649.

(Laboratoire de Chimie organique  
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie,  
10, rue Vauquelin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'acétylation des hydrazines en présence de dicyclohexylcarbodiimide*. Note (\*) de MM. **ANDRÉ BUZAS**, **CHRISTIAN EGNELL**, **PIERRE FRÉON** et M<sup>lle</sup> **FRANÇOISE CANAC**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrazine et les méthyl- et phénylhydrazines, traitées par l'acide acétique, en présence de dicyclohexylcarbodiimide, conduisent aux dérivés mono- et diacétylés avec de bons rendements. Les hydrazines substituées peuvent être acétylées sélectivement sur l'azote le plus basique.

Bien que la réaction d'amidification des amines par les acides, en présence de carbodiimide corresponde à un mécanisme réactionnel assez complexe, on peut penser que le stade essentiel responsable de la cinétique globale doit être une attaque nucléophile par le groupement amine (<sup>1</sup>). Dans le cas de composés bifonctionnels, comme les hydrazines, ce doit être, le cas échéant, le plus nucléophile des deux azotes qui réagit le plus facilement. D'autre part, l'hydrazine et ses dérivés monosubstitués, présentant deux azotes amidifiables, il doit être facile de limiter la réaction à une mono-amidification, la réactivité du deuxième azote se trouvant automatiquement diminuée par la substitution, sur l'autre, d'un hydrogène par un groupement attracteur d'électrons.

Nos travaux précédents sur la réaction d'amidification, en présence de dicyclohexylcarbodiimide nous ayant montré que ces réactions sont toujours faciles, à condition d'adapter le mode opératoire à la basicité des amines (<sup>1</sup>), nous avons examiné les possibilités d'acétylation de l'hydrazine et des méthyl- et phénylhydrazines par l'acide acétique.

1. *Hydrazine*. — L'hydrazine étant une base relativement forte ( $pK_b = 5,5$ ), l'emploi d'un excès d'acide doit être nécessaire pour obtenir un bon rendement, comme nous l'avons déjà montré. En effet, traitée en milieu alcoolique à 0° pendant 24 h, par 1 molécule de dicyclohexylcarbodiimide et seulement 1 molécule d'acide acétique, le dérivé mono-acétylé n'est obtenu qu'avec un rendement de 25 %. Le rendement passe à 75 % si l'on utilise une quantité double d'acide acétique, ou si un peu d'acide trichloracétique est ajouté au milieu réactionnel. On ne note pas, dans ce cas, la présence de dérivé diacétylé.

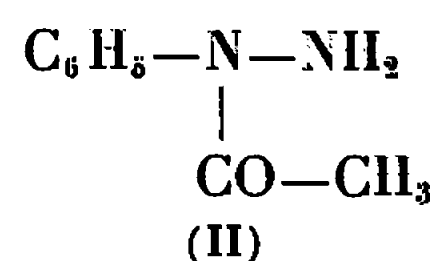
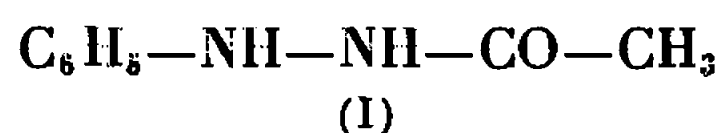
Enfin, si l'on opère en présence d'un gros excès d'acide acétique (2 fois la quantité théorique) et de 2 molécules de carbodiimide, on obtient directement le dérivé diacétylé symétrique avec un rendement de 87 %.

2. *Phénylhydrazine*. — La phénylhydrazine, base beaucoup plus faible ( $pK_b = 8,8$ ), peut être acétylée en présence seulement de 1 molécule d'acide acétique. La réaction, réalisée dans le tétrahydrofurane à 0°



pendant 24 h, en présence de 1 molécule de dicyclohexylcarbodiimide et d'acide acétique conduit, avec un rendement de 72 % à un dérivé mono-acétylé sous forme de cristaux blancs (F 128-129°).

Les deux isomères possibles sont connus et fondent à la même température :



Valyashko et Depeshko <sup>(2)</sup> ont montré que ces composés en solution dans l'alcool, présentent des maximums d'absorption respectifs situés vers 281 et 238 mμ.

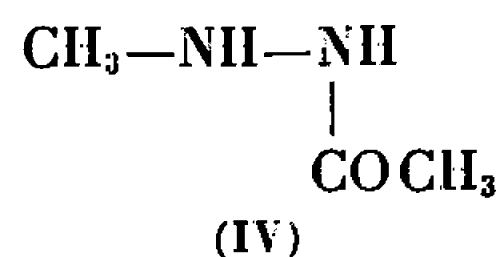
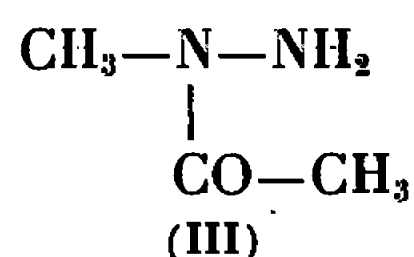
Le produit que nous obtenons présente dans les mêmes conditions un seul maximum d'absorption vers 285 mμ et correspond donc au produit (I) acétylé sur l'azote terminal, le plus nucléophile, les effets électroniques et stériques jouant dans le même sens pour y contribuer.

Le fait de doubler les quantités d'acide acétique et de carbodiimide conduit à l'obtention simultanée des dérivés mono- et diacétylés dans les proportions de 70 à 30 %, tandis que l'emploi d'un gros excès d'acide (2 fois la quantité théorique) conduit au seul dérivé diacétylé avec un rendement de 80 %.

3. *Méthylhydrazine*. — Dans le cas de la méthylhydrazine, il est plus difficile de prévoir avec certitude quel est l'azote qui réagira le plus facilement. Du point de vue basicité ( $\text{pK}_\text{B}$ ), l'azote le plus substitué doit être le plus basique, par suite de l'effet donneur du groupement méthyle.

Cependant, du point de vue nucléophilie, envers des réactifs autres que les protons, le facteur stérique, qui joue en faveur de l'azote terminal, peut inverser le résultat <sup>(3)</sup>.

L'expérience montre qu'en faisant réagir l'acide acétique et la méthylhydrazine, molécule à molécule, dans le chloroforme 24 h à 0°, en présence d'une molécule de carbodiimide, on obtient, avec un rendement de 70 %, un liquide qui distille à 105-107° sous 20 mm (*réaction 1*). Nous l'avons comparé à des échantillons des deux isomères :



qu'on peut obtenir <sup>(3)</sup> respectivement, mais plus ou moins purs, par l'action de l'anhydride acétique (*réaction 2*), et de l'acétate de méthyle (*réaction 3*) sur la méthylhydrazine.

La comparaison des produits obtenus dans ces trois réactions a été effectuée par chromatographie ascendante sur papier Wattmann n° 1 dans un mélange : alcool isoamylique-acide acétique-eau (10-1, 5-10) (tableau I).



TABLEAU I.

	N-acétyl-N-méthyl- hydrazine.	N'-acétyl-N-méthyl- hydrazine.	Picrates.
Réaction n° 1...	Tache intense $R_f$ 0,75	Tache très peu intense $R_f$ 0,42	F 168°
» n° 2...	Tache intense $R_f$ 0,75	Tache très peu intense $R_f$ 0,42	F 168°
» n° 3...	Tache moins intense $R_f$ 0,75	Tache très intense $R_f$ 0,45	F 178°

(1) + (2)

F 168°

On peut conclure que le produit obtenu en utilisant le carbodiimide correspond à l'isomère acétylé sur l'azote le plus substitué (III).

L'examen des chromatogrammes montre en outre que les traces de l'autre isomère sont plus faibles que lorsque l'acétylation est effectuée par l'anhydride acétique.

L'emploi, dans les mêmes conditions, de 2 molécules d'acide acétique et de 2 molécules de carbodiimide pour 1 molécule de méthylhydrazine conduit à l'obtention du dérivé diacétylé avec un rendement de 78 %.

*Conclusion.* — L'emploi du dicyclohexylcarbodiimide permet d'obtenir les dérivés mono- et diacétylés des hydrazines avec de bons rendements, l'acétylation pouvant facilement être limitée à l'azote le plus basique. Dans le cas de la méthylhydrazine en particulier, où l'effet stérique joue en sens inverse de l'effet électronique, il est insuffisant pour modifier l'orientation, la réaction paraissant ainsi moins sensible aux effets stériques que dans l'acétylation par l'anhydride acétique.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) A. BUZAS, F. CANAC, C. EGNELL et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2249.

(<sup>2</sup>) N. A. VALYASHKO et I. T. DEPESHKO, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 20, 1950, p. 513.

(<sup>3</sup>) R. L. HINMAN et D. FULTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1895.

(Laboratoire de Synthèse organique,  
Faculté des Sciences, Bât. 465, Orsay, Essonne.)

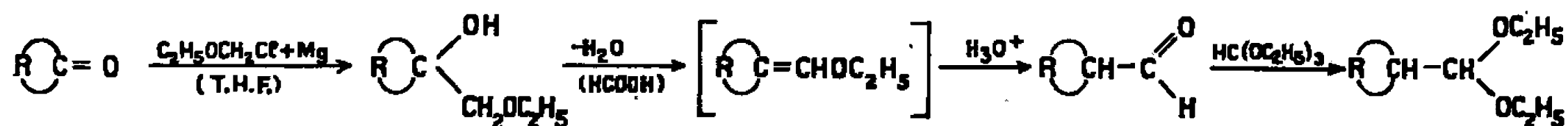


CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Obtention à partir d'une cétone éthylénique, l'isophorone. Note (\*) de M. MARCEL DE BOTTON, présentée par M. Georges Champetier.*

La condensation magnésienne par l'intermédiaire de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle a pu être réalisée pour la première fois, dans de bonnes conditions, sur une cétone éthylénique, l'isophorone (I a), et a conduit avec de bons rendements au monoéther de glycol correspondant (II a). La désalcoylation de ce dernier se fait avec une migration de la double liaison et permet d'atteindre l'aldéhyde éthylénique conjugué pur (III a) dont on a formé l'acétal (IV). Selon les conditions opératoires de cette désalcoylation on peut également obtenir l'aldéhyde éthylénique non conjugué (III b).

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> concernant nos recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes et les aldéhydes terpéniques, nous indiquions que nos prochaines expériences porteraient sur des aldéhydes insaturés.

Les réactions mises en œuvre sont les suivantes :



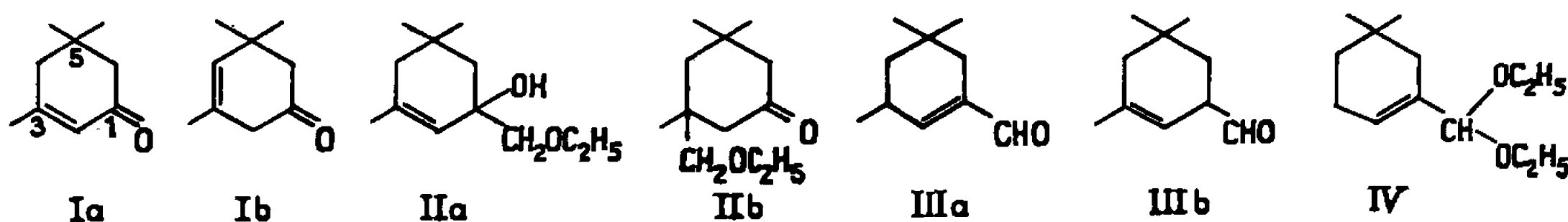
Or, si la condensation de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle en présence de magnésium mise au point par Crisan <sup>(2)</sup> dans ce laboratoire s'effectue normalement dans le cas des cétones saturées, il ne semble pas que les cétones éthyléniques aient conduit à des résultats analogues.

En opérant sur des cyclanones diversement méthylées <sup>(3)</sup> nous avons constaté que les meilleurs rendements en monoéther de glycol (88-90 %) avaient été obtenus avec la dihydroisophorone <sup>(3c)</sup> ou cyclohexanone  $\beta, \beta, \beta'$ -méthylée.

Dans un but comparatif, nous avons étudié le cas de l'isophorone, ou  $\beta, \beta, \beta'$ -triméthyl cyclohexène-2 one-1.

Cependant, cette cétone a des propriétés très différentes de celles de la cétone saturée correspondante : partiellement énolisée (6,8 %) et en outre facilement énolisable sous l'action des magnésiens <sup>(4)</sup>, polymérisable <sup>(5)</sup>, elle ne donne pas la réaction de Darzens <sup>(6a)</sup> et s'isomérise en partie avec le magnésien  $CH_3MgBr$  en présence de  $Cl_3Fe$  <sup>(7)</sup>.

Nous avons constaté que la cétone de départ renferme déjà une petite quantité de l'isomère non conjugué (Ib) et que cette quantité est augmentée par action de  $C_2H_5OCH_2MgCl$  dans le tétrahydrofuranne (THF) en présence de  $HgCl_2$ .





Les conditions opératoires déjà décrites <sup>(2)</sup> et utilisées [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>8</sup>)] au sujet des cétones saturées n'ayant pas donné des résultats satisfaisants, nous avons été amené à mettre au point la condensation magnésienne dans le cas d'une cétone éthylénique.

Le tétrahydrofuranne, solvant basique et polaire et, comme tel, facteur favorisant l'énolisation et la polymérisation, a été remplacé progressivement, dans diverses préparations, par de l'éther; il se forme ainsi une solvation avec le THF tandis que l'éther sert de solvant.

La limite de la stabilité du magnésien de l'éther  $\alpha$ -chloré dans ces conditions joue un rôle prépondérant. Köbrich récemment <sup>(9)</sup> a étudié la stabilité d'un carbanion  $\alpha$ -halogéné dans le THF lors d'expériences sur des lithiens vinyliques dans un mélange éther-tétrahydrofuranne, avec des résultats voisins des nôtres.

Les conditions dans lesquelles l'expérience magnésienne nous a donné le meilleur résultat sont les suivantes : dans un premier stade, le magnésien de l'éther chlorométhyl-éthylique est préparé, vers  $-10$  à  $-15^{\circ}$ , dans un mélange formé de 70 % d'éther + 30 % de THF (on utilise un poids de solvant sensiblement équivalent à celui du réactif); dans un deuxième stade, diluée dans l'éther en quantité quelconque, la cétone est additionnée.

On obtient ainsi un rendement en monoéther de glycol de 81-82 % (alors qu'il est de 30-35 % quand on opère dans le THF seul), et un résidu polymérisé, d'aspect vitrifié, représentant seulement 10 % en poids du produit brut avant distillation (quantité qui devient 50 à 60 % dans le THF seul).

L'isophorone réagit en totalité (on l'a employée dans la proportion de 2,5 pour 3,5 d'éther  $\alpha$ -chloré), et il ne se forme pratiquement pas d'isomère (Ib) au cours de la condensation magnésienne dans ces conditions.

Celles-ci semblent être optimales car des proportions plus faibles de THF conduisent à des rendements plus faibles (62 % pour 20 % de THF), tandis que des quantités plus importantes de THF (premier stade de la préparation dans le THF, puis addition de la cétone dans l'éther) paraissent favoriser l'addition du Grignard en 1-4, c'est-à-dire la formation de la cétone éthoxylée (IIb).

La réaction magnésienne ne peut plus s'amorcer lorsque le pourcentage de THF devient inférieur à 12 %.

Une durée prolongée du produit sous forme magnésienne n'augmente pas sensiblement le taux final de polymérisation. Par contre, alors que dans le cas des cétones saturées les condensations effectuées en un stade ou en deux stades n'affectent pas les rendements en éther de glycol, il a été vérifié cette fois que l'addition simultanée de la cétone et de l'éther  $\alpha$ -chloré les réduit de façon notable.

Divers essais nous ont montré que, parmi les catalyseurs classiques de la préparation magnésienne, le chlorure mercurique reste seul préconisable.

La cétone de départ (Ia) présentait les constantes suivantes :  $E_{17}$ ,  $97^{\circ}$ ;



$n_D^{21,5}$  1,4765;  $d_4^{20}$  0,923. Infrarouge : bande de vibration  $\nu_{C-H}$  oléfinique à  $3030\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  conjugué à  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  conjugué à  $1630\text{ cm}^{-1}$  (traces de  $C=O$  non conjugué à  $1715\text{ cm}^{-1}$ ), bande de déformation  $\gamma_{=C-H}$  à  $815\text{ cm}^{-1}$ .

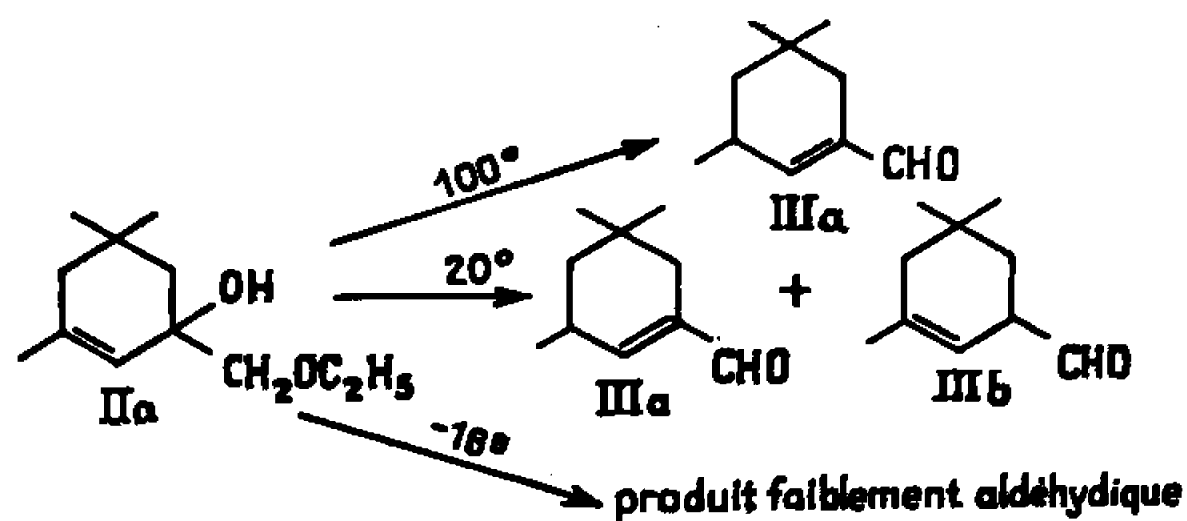
Le monoéther de glycol obtenu correspondant (IIa) a les constantes :  $\bar{E}_{1,4}$  114-116°;  $\bar{E}_{0,3}$  78-79°;  $n_D^{21,5}$  1,4622;  $n_D^{18,5}$  1,4644;  $d_{18,5}^{18,5}$  0,934;  $d_4^{22}$  0,929. Analyse :  $C_{12}H_{22}O_2$ , calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,47; H 11,27. Infrarouge : bandes  $\nu_{OH}$  libre à  $3560\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{OH}$  lié à  $3460\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C-H}$  oléfinique à  $3030\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  non conjugué à  $1675\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as, C-O-C}$  à  $1112\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{=C-H}$  à  $815\text{ cm}^{-1}$ ; les bandes  $\nu_{C=O}$  et la bande  $\nu_{C=C}$  conjugué ont totalement disparu.

Ce monoéther de glycol éthylénique (IIa) ne se conserve pas à température ambiante, il se déshydrate progressivement mais de façon très visible.

Sa déshydratation complète par  $HCOOH$  s'effectue très facilement à température ambiante (et même au-dessous de  $0^\circ$ ), contrairement à celle des monoéthers de glycol précédemment décrits (<sup>3</sup>). Elle conduit à l'éther énolique dont l'hydrolyse acide s'effectue spontanément par dilution à l'eau de la phase organique; le rendement est de 51 % en mélange d'aldéhydes (IIIa) + (IIIb).

Un chauffage au reflux de l'acide formique pendant 5 mn augmente la proportion de produit résiduel et diminue le rendement en aldéhyde : 41 %, mais conduit à l'aldéhyde  $\beta, \beta, \beta'$ -méthylé pur (IIIa) où la double liaison  $\beta$ - $\gamma$  de (IIa) migre en  $\alpha$ - $\beta$ .

La déshydratation effectuée à  $-16^\circ$  n'aboutit, selon le spectre dans l'infrarouge, qu'à un produit faiblement aldéhydique dont l'analyse des éléments correspond pourtant au composé recherché.



Des essais de préparation de l'isomère (IIIb) pur sont en cours.

L'aldéhyde triméthyl-3.5.5 cyclohexényl-1 formique (IIIa), déjà obtenu par des méthodes moins directes [(<sup>6b</sup>), (<sup>10</sup>)] à partir de la dihydroisophorone, a une odeur fruitée de pomme cuite; cet aldéhyde terpénique présente les constantes :  $\bar{E}_{0,3}$  57°;  $n_D^{20}$  1,4778;  $d_{22}^{22}$  0,912. Analyse :  $C_{10}H_{16}O$ , calculé %, C 78,89; H 10,59; trouvé %, C 78,42; H 10,47. Infrarouge : la bande  $\nu_{OH}$  a totalement disparu; bande  $\nu_{C-H}$  aldéhydique à  $2710\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  conjugué à  $1685\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  à  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{=C-H}$  à  $795\text{ cm}^{-1}$  [la bande à  $815\text{ cm}^{-1}$  de l'isophorone et du monoéther de glycol existe également ici lorsque la désalcoylation est faite à température ambiante, elle existe



seule si la désalcoylation est effectuée à  $-16^{\circ}$ ; dans les spectres résultant de ces deux expériences, ou lorsque le chauffage a été insuffisant, on observe également une bande  $\nu_{C=O}$  à  $1725\text{ cm}^{-1}$ , attribuable à l'isomère (IIIb), non isolé, dont la double liaison est en  $[\beta-\gamma]$ . Ultraviolet :  $\lambda_{\text{max}} 2320\text{ Å}$  (éthanol),  $\varepsilon 12000$ . Dinitro-2.4 phénylhydrazone (orange, puis rouge) : F  $227,5-228^{\circ}$  (éthanol); analyse :  $C_{16}H_{20}O_4N_4$ , calculé %, C 57,82; H 6,07; N 16,86; trouvé %, C 57,80; H 6,22; N 17,05; ultraviolet :  $\lambda_{\text{max}} 3820\text{ Å}$  (chloroforme),  $\varepsilon 27300$ .

L'aldéhyde pur (IIIa) ou le mélange des deux isomères (IIIa) et (IIIb) ne se conserve pas, ni sous azote, si sur hydroquinone, même à basse température (il reste liquide à  $-35^{\circ}$  contrairement à l'éther de glycol correspondant); il s'aldolise alors progressivement comme le montre le spectre dans l'infrarouge, mais contrairement à des observations précédentes faites sur d'autres aldéhydes [(<sup>1</sup>), (<sup>8</sup>)] cette évolution n'est pas accompagnée d'une autoxydation aboutissant à un acide.

Enfin l'acétal (IV) a été préparé par action de l'orthoformiate d'éthyle sur l'aldéhyde (IIIa) fraîchement distillé. Ce liquide d'odeur douce et fruitée est obtenu avec un rendement de 63 % et a les constantes :  $E_{0,3} 63-65^{\circ}$ ;  $n_D^{25} 1,4644$ ;  $d_4^{25} 0,918$ . Analyse :  $C_{14}H_{20}O_2$ , calculé %, C 74,28; H 11,58; trouvé %, C 73,94; H 11,37. Infrarouge : les bandes  $\nu_{C-H}$  aldéhydrique et  $\nu_{C=O}$  ont disparu; bande  $\nu_{C=C}$  à  $1632\text{ cm}^{-1}$ , bandes  $\nu_{as. C-O-C}$  intenses et fines à  $1057$  et  $1115\text{ cm}^{-1}$ .

Contrairement à l'acétal saturé correspondant (<sup>3d</sup>), ce composé jaunit et ne se conserve pas à température ambiante, mais il se détériore moins rapidement que l'aldéhyde éthylénique.

Nos prochains essais porteront sur des cétones aliphatiques : l'oxyde de mésityle et l'éthyl-vinyl cétone, ainsi que sur la benzalacétone et la benzalacétophénone,  $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$  et  $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$ , préalablement préparées.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4783.

(<sup>2</sup>) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 459.

(<sup>3</sup>) H. NORMANT et M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963 : a. p. 1996; b. p. 2186; c. p. 2866; d. 259, 1964, p. 4712.

(<sup>4</sup>) V. GRIGNARD et DELARUE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47 [4], 1930, p. 237.

(<sup>5</sup>) L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 3, 1920, p. 781.

(<sup>6</sup>) H. BARBIER, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940 : a. p. 519; b. p. 793.

(<sup>7</sup>) M. S. KHARASCH et P. O. TAWNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 128.

(<sup>8</sup>) M. DE BOTTON et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6449; 259, 1964, p. 173 et 4054.

(<sup>9</sup>) G. KÖBRICH, H. R. MERKLE et H. TRAPP, *Tetrahedron Letters*, n° 15, 1965, p. 969.

(<sup>10</sup>) G. MERLING et R. WELDE, *Annalen*, 366, 1909, p. 123.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse des organomagnésiens crotyliques*. Note (\*) de M. CLAUDE AGAMI, Mme MONIQUE ANDRAC-TAUSSIG et M. CHARLES PRÉVOST, présentée par M. Georges Champetier.

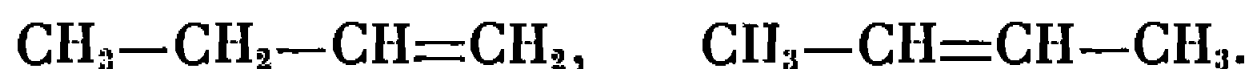
La protolyse du dérivé organomagnésien d'un halogénure de crotyle conduit à un mélange de butène-1 et de butène-2 *cis* et *trans*. Les proportions relatives de ces carbures sont déterminées en fonction des conditions de la réaction : ordre d'introduction des réactifs, solvant employé et nature de l'halogène.

Depuis les études en spectrographie infrarouge de Gaudemar <sup>(1)</sup> et en résonance magnétique nucléaire de Norlander <sup>(2)</sup>, la structure primaire du réactif de Grignard provenant d'un halogénure de crotyle est bien établie. Cette forme représente au moins 99 % du composé



dans lequel M symbolise l'ensemble complexe formé par le métal, les sels minéraux et le solvant organique. La nature *cis* ou *trans* de la double liaison éthylénique reste cependant à préciser.

La protolyse de ce réactif conduit toujours à un mélange de trois carbures : le butène-1 et les deux isomères *cis* et *trans* du butène-2 :



Il est en effet possible d'envisager plusieurs processus de substitution électrophile sur un tel dérivé métallique <sup>(3)</sup> :



*a.* Le réactif  $\text{B}^-\text{H}^+$  peut réagir comme un dipôle sur M et sur  $\text{C}_1$ , suivant un processus circulaire à six centres ( $\text{SE}_1$ ) qui conduit au butène-1.

*b.*  $\text{H}^+$  peut attaquer  $\text{C}_3$  et se substituer à M ( $\text{SE}_2$ ) ou  $\text{C}_1$  avec transposition totale ( $\text{SE}'_2$ ).

Young et coll. <sup>(4)</sup> ont déterminé les proportions des oléfines obtenues avec différents agents protolysants : acide minéral dilué ou non, acides organiques, etc. Leurs recherches cependant ne présentent pas un caractère systématique souhaitable et conduisent de ce fait à des résultats peu cohérents. En particulier le tétrahydrofurane (THF) et l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) n'ont été envisagés comme solvants possibles <sup>(5)</sup> qu'ultérieurement. De plus, les difficultés d'ordre pratique qu'a rencontrées Young dans l'analyse de ces isomères par spectrographie infrarouge, ont certainement contribué à limiter cette étude. L'emploi de la chromatographie en phase vapeur nous a permis, par contre, de négliger la présence de petites quantités de solvant distillé avec les carbures hors du milieu réactionnel et d'obtenir des résultats quantitatifs précis.



1. *Hydrolyse du bromure de crotylmagnésium dans l'éther éthylique.* — Dans un tel milieu, auquel s'est pratiquement limité Young, les différences dans les compositions des mélanges sont faibles. Ainsi une addition d'eau, d'acides sulfurique ou perchlorique dilués conduit à des résultats fort proches : respectivement 75, 78 et 77 % de butène-1. Il semble cependant qu'il y ait là concurrence de la protolyse et de l'hydrolyse, réactions toutes deux extrêmement rapides. Effectivement, nous avons constaté certaines variations dans ces proportions, lorsque nous avons inversé l'ordre d'introduction des réactifs, c'est-à-dire en ajoutant l'organo-magnésien à la solution d'acide (donc en favorisant la protolyse), comme le montre le tableau I.

TABLEAU I.

*Protolyse du bromure de crotylmagnésium.*

Réactif.	Solvant.	Butène-1 (%).	Butène-2	
			<i>trans</i> (%).	<i>cis</i> (%).
H <sub>2</sub> O.....	Oxyde d'éthyle	75	11	14
HClO <sub>4</sub> , 0,5 N.....	»	78	10	12
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 N.....	»	77	11,5	11,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 N (*).....	»	83	7	10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 6 N (*).....	»	87	6	7
H <sub>2</sub> O.....	THF (**)	55	20	25
H <sub>2</sub> O.....	Oxyde d'éthyle + HMPT	41	14	45

(\*) Introduction de la solution magnésienne dans l'acide.

(\*\*) Mise en solution dans le THF après évaporation de l'éther initial.

2. *Changement de solvant.* — D'importantes modifications sont décelables en remplaçant l'éther éthylique, par des solvants plus « basiques ». Ainsi, avec le magnésien du bromure, la proportion de butène-1 décroît lorsqu'on passe de l'éther au THF et au HMPT (deux molécules de ce solvant dans l'éther pour une de magnésium) : 75, 55 et 41 % respectivement. Ce même phénomène a été constaté à partir du chlorure (*cf.* tableaux I et II).

3. *Changement d'halogène.* — L'hydrolyse dans un même solvant du chlorure, du bromure et de l'iodure de crotylmagnésium (ce dernier est obtenu par adjonction d'iodure de magnésium dans la solution de Grignard du bromure de crotyle) conduit à des résultats très voisins, comme l'indique le tableau II.

TABLEAU II.

*Hydrolyse des halogénures de crotylmagnésium.*

Halogène.	Solvant.	Butène-1 (%).	Butène-2	
			<i>trans</i> (%).	<i>cis</i> (%).
Chlore.....	Oxyde d'éthyle	80	9	10
» .....	THF	60	15	25
Brome.....	Oxyde d'éthyle	75	11	14
Iode.....	»	80	10	10



Ces résultats, complétés par de nombreux autres exemples, feront l'objet d'un examen très attentif quant à leur interprétation et constitueront une publication prochaine au *Bulletin de la Société chimique de France*.

Nous pouvons noter dès à présent l'importance relative de l'oléfine *cis* par rapport à son isomère *trans* : rapport dans tous les cas très supérieur à celui de leur équilibre thermodynamique <sup>(6)</sup>, qui est de 0,25. Il nous paraît de plus que l'hydrolyse doit être nettement distinguée des autres protolyses. En outre, il semble que les solvants plus nucléophiles que l'éther éthylique (THF et HMPT) soient directement liés à l'atome de magnésium rattaché au radical crotyle.

(\*) Séance du 28 février 1966.

<sup>(1)</sup> M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1475.

<sup>(2)</sup> J. E. NORLANDER, W. G. YOUNG et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 494.

<sup>(3)</sup> M. ANDRAC et C. PREVOST, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2284.

<sup>(4)</sup> K. W. WILSON, J. D. ROBERTS et W. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 215.

<sup>(5)</sup> T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2000.

<sup>(6)</sup> A. SCHRIESHEIM et C. A. ROWE, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 405.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique I,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de l'anisotropie diamagnétique à l'étude conformationnelle de cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques en série aliphatique.* Note (\*) de MM. ROGER BARLET, JEAN-LOUIS PIERRE et PAUL ARNAUD, présentée par M. Georges Champetier.

La conformation de cétones éthyléniques conjuguées peut être déterminée avec précision d'après la différence de glissement chimique des protons en  $\beta$ , en se fondant sur l'influence de l'anisotropie du groupe carbonyle. Les résultats obtenus, plus précis que ceux fournis par la spectrophotométrie infrarouge, sont en bon accord avec ces derniers.

Lorsqu'un proton A se trouve dans le voisinage d'un groupement magnétiquement anisotrope G, sa constante d'écran se présente comme la somme de deux termes, dont l'un ( $\sigma_A^L$ ) représente le blindage local et l'autre ( $\sigma_A^G$ ) la contribution due à l'anisotropie de G,

$$\sigma_A = \sigma_A^L + \sigma_A^G.$$

Le second terme peut être calculé en développant la théorie du blindage magnétique de Ramsey (<sup>1</sup>), ainsi que l'a fait McConnell (<sup>2</sup>), par la formule suivante :

$$\sigma_A^G = \frac{1}{3N_0R^3} [(1 - 3 \cos^2 \theta_{xx}) \chi_{xx} + (1 - 3 \cos^2 \theta_{yy}) \chi_{yy} + (1 - 3 \cos^2 \theta_{zz}) \chi_{zz}],$$

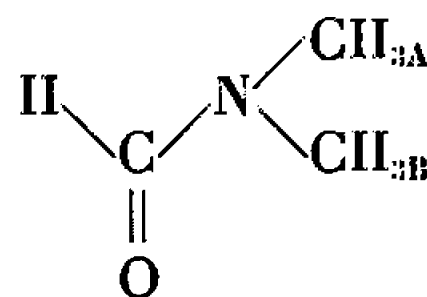
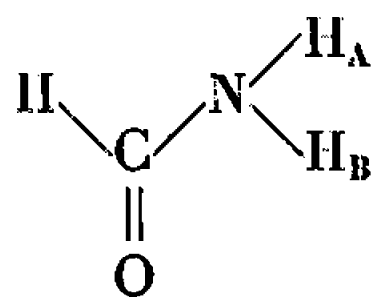
$N_0$ , nombre d'Avogadro;

$R$ , distance du centre électrique de G au proton considéré A;

$\theta_{ii}$ , angle entre  $\vec{R}$  et l'axe  $ii$ ;

$\chi_{ii}$ , susceptibilité principale de G suivant l'axe  $ii$ .

Diverses études ont déjà été faites dans ce sens, en particulier dans le cas où G est un groupement carbonyle. Narasimhan et Rogers (<sup>3</sup>) ont montré que, dans les composés suivants :



la différence de glissement chimique des protons A et B était égale à la différence des contributions respectives de l'anisotropie du carbonyle au blindage de chacun d'eux; autrement dit,

$$|\Delta\delta_{AB}| = |\sigma_A^G - \sigma_B^G|,$$

(les termes  $\sigma_A^L$  et  $\sigma_B^L$  pouvant être considérés comme égaux).

Ces auteurs ont ainsi déterminé, à partir de la valeur mesurée de  $\Delta\delta_{AB}$ , et par application de la formule de McConnell, les trois composantes de

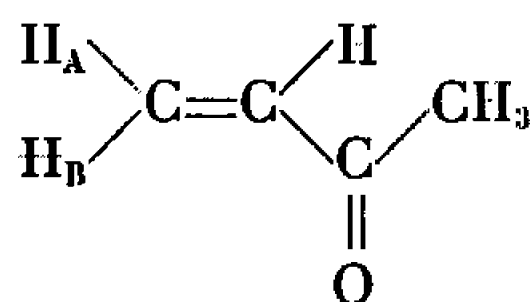


la susceptibilité magnétique du groupement carbonyle selon les trois axes de coordonnées; Les valeurs ainsi obtenues sont en désaccord avec les résultats d'autres auteurs (<sup>4</sup>). Hooper et Kaiser (<sup>5</sup>) ont déterminé des composantes de cette susceptibilité dont les valeurs paraissent plus satisfaisantes.

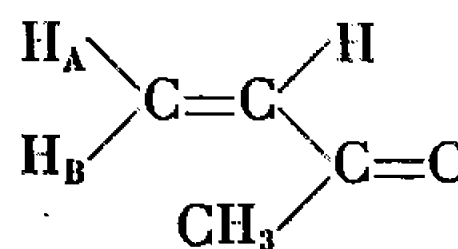
*Application aux cétones  $\alpha$ -vinyliques.* — Hooper et Kaiser (<sup>5</sup>) ont calculé, à partir de la formule de McConnell, la valeur du terme  $\Delta\delta_{AB}$  pour les deux conformations « *s-cis* » et « *s-trans* » de la méthylvinylcétone,  $H_A$  et  $H_B$  étant les deux protons en  $\beta$ , et en prenant (<sup>6</sup>)

$$\begin{aligned}\chi_{xx}^{CO} &= -33,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}; \\ \chi_{yy}^{CO} &= +2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}; \\ \chi_{zz}^{CO} &= +15,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}; \\ \Delta\chi^{CC} &= +4,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole},\end{aligned}$$

avec  $xx$  perpendiculaire au plan du carbonyle,  $yy$  dans le plan de carbonyle et perpendiculaire à l'axe de la liaison  $C=O$ , et  $zz$  selon l'axe de la liaison  $C=O$ ,



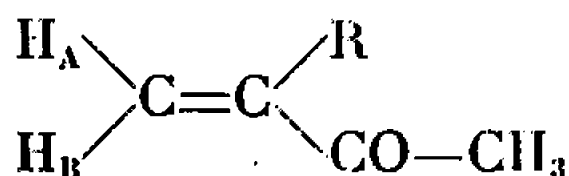
$$s\text{-cis} : \Delta\delta_{AB} = 0,63 \cdot 10^{-6}$$



$$s\text{-trans} : \Delta\delta_{AB} = 0,15 \cdot 10^{-6}$$

La valeur de la différence de glissement chimique de ces deux protons peut donc constituer un critère d'attribution de conformation pour de tels composés, qui a, du reste, été déjà utilisé dans cet esprit par Klose (<sup>4</sup>) et Jackman (<sup>7</sup>) dans le cas de méthylène-2 cyclanones. Dans la série  $R-CO-CH=CH_2$  Kossanyi (<sup>8</sup>) a trouvé des valeurs de  $\Delta\delta_{AB}$  variant de 0,13 à 0,62 lorsque  $R$  passe de méthyle à tertibutyle, témoignant du passage d'une conformation *s-trans* à une conformation *s-cis*.

Pour notre part, nous avons obtenu les résultats suivants pour une série de cétones  $\alpha$ -vinyliques de la forme



R.....	—H	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	—CH $\begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).
$\Delta\delta_{AB} (10^{-6})$ .....	0,13	0,18	0,24	0,26	0,11
Conformation attribuée.....	<i>s-trans</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-trans</i>

La spectrographie infrarouge (<sup>8</sup>) corrobore entièrement les conclusions tirées de l'analyse du spectre de résonance nucléaire, et ce dernier permet d'apporter en outre des précisions sur la géométrie de la cétone (V). Kaiser et Hooper (<sup>6</sup>) ont, en effet, calculé la variation de  $\Delta\delta_{AB}$  en fonction de l'angle



dièdre entre le plan de la liaison éthylénique et celui du carbonyle, et l'application de cette relation conduit à la valeur de  $20^\circ$  pour cet angle dièdre; il est intéressant de noter, à ce propos, que le spectre ultraviolet de cette cétone indique une légère déconjugaison [(<sup>8</sup>), c)].

Le raisonnement précédent pourrait être étendu à des cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques  $\beta$ -substituées, mais le calcul théorique est plus complexe, d'autant plus que le substituant en  $\beta$  doit avoir des conformations privilégiées, et nous nous limiterons à quelques observations approchées. Si l'on prend les deux cétones (VI) et (VII) comme modèles de référence de conformation *s-trans* et *s-cis* dans cette série (les spectres infrarouges leur attribuent effectivement de telles conformations), on trouve que la valeur de la quantité  $\Delta\delta_{\text{CH}_3-\text{H}}$  est  $4,97 \cdot 10^{-6}$  dans le premier cas et  $3,98$  dans le second. Par suite, observant que cette quantité vaut  $4,81 \cdot 10^{-6}$  pour la cétone (VIII) on est fondé à la considérer comme formée d'un mélange en équilibre de formes *s-cis* et *s-trans* dans la proportion de 16-84 %, et cette estimation est encore en bon accord avec les données de l'infrarouge (<sup>8</sup>)

$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{CH}_3 \\  \text{H} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{C}=\text{O} \\  \text{CH}_3 \diagup \text{C}=\text{O}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{CH}_3 \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{C}-\text{CH}_3 \\  \text{H} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{H}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{H} \\  \text{H} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{CO}-\text{CH}_3  \end{array}  $
(VI).	(VII).	(VIII).
$\Delta\delta_{\text{CH}_3-\text{H}} \dots\dots\dots 4,97$	$3,98$	$4,81$
Conformation..... <i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i> 84 % à <i>s-cis</i> 16 %

La résonance magnétique nucléaire semble donc constituer un excellent outil pour la détermination de la conformation de cétones éthyléniques, particulièrement lorsqu'elle est associée à la spectrographie dans l'ultraviolet et l'infrarouge. Par ailleurs, cette méthode peut être étendue à des composés où le groupe carbonyle serait remplacé par un autre groupement anisotrope, à la condition d'en connaître les paramètres magnétochimiques.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 699 et 86, 1952, p. 243.

(<sup>2</sup>) H. M. Mc CONNELL, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 226.

(<sup>3</sup>) P. T. NARASIMHAN et M. T. ROGERS, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1388.

(<sup>4</sup>) G. KLOSE, *Mol. Phys.*, 1963, p. 585.

(<sup>5</sup>) D. L. HOOPER et R. KAISER, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 2363.

(<sup>6</sup>) R. KAISER et D. HOOPER, *Mol. Phys.*, 1964, p. 403.

(<sup>7</sup>) L. M. JACKMAN, *Applications of nuclear magnetic resonance in organic chemistry*, Pergamon Press, 1959, p. 123.

(<sup>8</sup>) a. R. MECKE et K. NOACK, *Spectr. Acta*, 12, 1958, p. 391; b. K. NOACK et JONES, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2225; c. R. BARLET et P. ARNAUD, résultats non publiés.

(<sup>9</sup>) J. KOSSANYI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 708.

(Laboratoire de Chimie organique,  
Faculté des Sciences de Grenoble, Domaine Universitaire,  
B. P. n° 22, Saint-Marlin-d'Hères, Isère.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur le dinitrile diphenyl succinique*, F 241° (1). Note (\*) de MM. JOSEPH HOCH et JOACHIM ANIBIE, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des organomagnésiens sur ce dinitrile en solution étherée fournit, à l'exception du  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , des résines non identifiées. Par contre, au sein de THF, on obtient, par des réactions curieuses, des nitriles diphenyl-1.2 dialcyl-3.3 vinylacétiques.

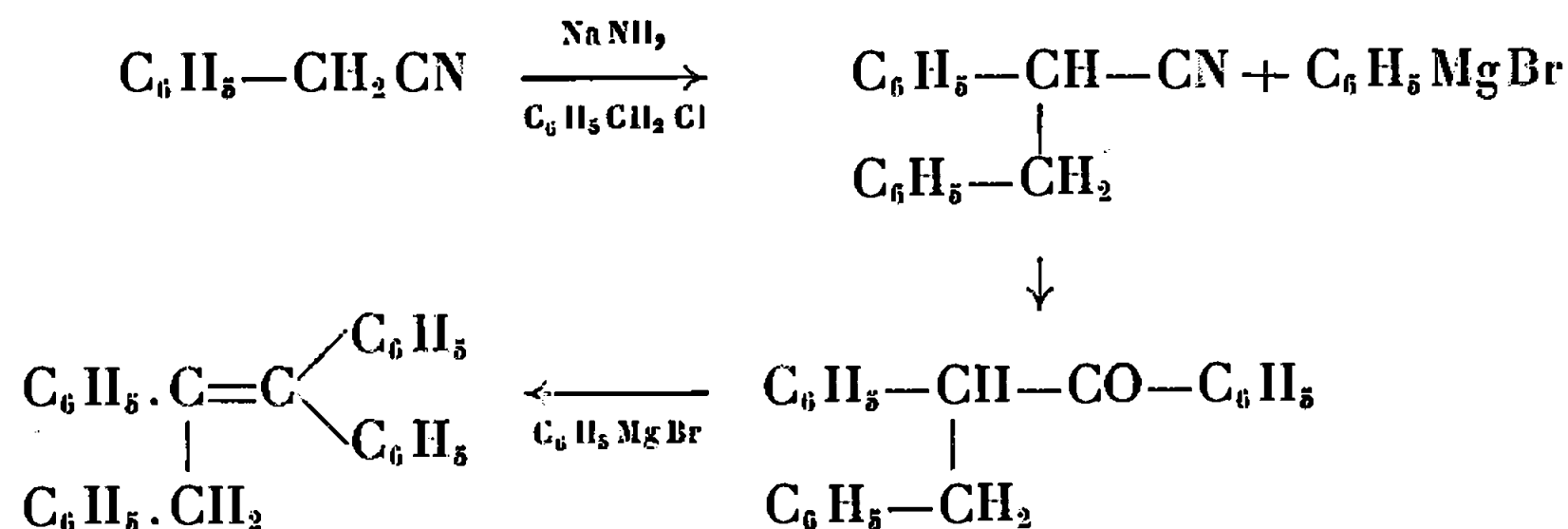
De nombreux auteurs avaient déjà étudié le comportement des dinitriles succiniques vis-à-vis du réactif de Grignard. Ils sont d'accord pour dire que cette réaction ne fournit que des résines colorées dont on ne peut isoler aucun produit identifiable. En faisant agir les organomagnésiens sur le dinitrile  $\alpha, \beta$ -diphénylsuccinique (1), F 241°, en solution étherée, nous sommes arrivés à la même conclusion, sauf en ce qui concerne le  $\text{CH}_3\text{MgI}$ . On n'obtient que des résines violacées.

Par contre, en faisant agir  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , préparé au sein du tétrahydrofurane (THF) sur ce nitrile, il ne se forme pas de résines et nous avons pu isoler un produit cristallisé, F 104°.

Le mode opératoire est simple : on prépare dans les conditions habituelles, au sein de THF le magnésien à partir de 2,5 mol de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (un plus grand excès ne donne pas de rendements meilleurs), on y ajoute par petites portions 1 mol de nitrile finement pulvérisé en agitant mécaniquement. Lorsque tout est rajouté, on chauffe au doux reflux 3 h. On décompose ensuite sur  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + glace et traite comme d'habitude.

La composition centésimale de ce produit indique que la matière première a réagi avec 2 mol de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ . Son spectre infrarouge montre qu'il contient une double liaison et une fonction-CN. La potasse alcoolique à l'ébullition le convertit en un acide F 148°.

Nous nous sommes servis de cet acide pour l'identification définitive. Chauffé à 160° environ, il perd  $\text{CO}_2$  et se transforme en tétraphényl-1.2.3.3 propylène-2 (2), F 145°, que nous avons identifié par analyse et point de fusion mélangé avec le produit synthétisé de la manière suivante :

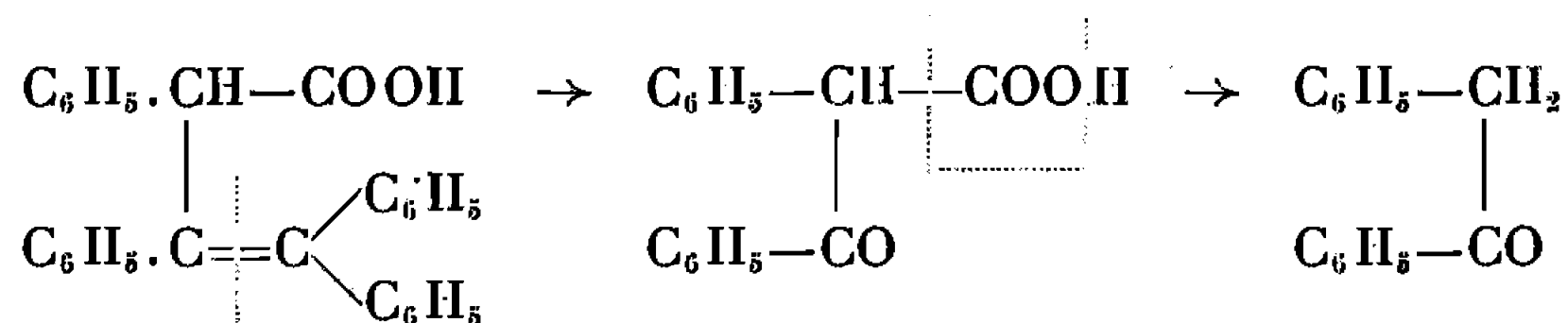




A l'ozonolyse en solution chloroformique il donne :

1° de la benzophénone (identifiée par P. F. mélangé et par P. F. mélangé de son oxime F 148° et dinitro-2.4 phénylhydrazone F 238°<sub>5</sub>;

2° de la désoxybenzoïne, F 60°, identifiée par P. F. mélangé et par P. F. mélangé de sa dinitro-2.4 phénylhydrazone F 197°<sub>5</sub>. L'ensemble de ces propriétés nous conduit à attribuer à cet acide la formule (4) qui est celle de l'acide tétraphényl-1.2.3.3 vinylacétique. Le fait que l'ozonolyse donne de la désoxybenzoïne s'explique facilement. L'ozone scinde la double liaison en donnant de la benzophénone et l'acide désoxybenzoïne carboxylique qui, étant un acide β-cétonique n'est pas stable et se décarboxyle en donnant de la désoxybenzoïne



Dans la série des organomagnésiens aliphatiques, nous avons examiné le produit obtenu par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  sur le même dinitrile (au sein de THF), il fond à 100°; il contient également une fonction nitrile et une double liaison.

Saponifié par KOH, il fournit un acide F 210° qui, à l'ozonolyse, fournit : de la désoxybenzoïne et de la diéthylcétone (identifié par P. F. mélangé de sa dinitro-2.4 phénylhydrazone F 197°<sub>5</sub> et de sa semi-carbazone F 139°).

Ayant ainsi identifié, sans aucun doute possible, le produit de cette réaction, nous avons tenté de la généraliser.

Le  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , en solution étherée fournit ainsi le nitrile de l'acide diphenyl-1.2 diméthyl-3.3 vinylacétique (5),  $\text{É}_{11}$  220-225°, F 135-136°, Rdt 60 %, qui par saponification donne l'acide diphenyl-1.2 diméthyl-3.3 vinylacétique (6), F 150°.

Le  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  (THF), le nitrile de l'acide diphenyl-1.2 di-*n*, propyl-3.3 vinylacétique (7), F 75-76°, Rdt 50 %, par saponification l'acide diphenyl-1.2 di-*n*, propyl-3.3 vinylacétique (8), F 140°.

Le  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ , le nitrile diphenyl-1.2 di-*n*, butyl-3.3 vinylacétique (9),  $\text{É}_8$  225°, F 69-70°, Rdt 43 %; ce dernier par saponification, l'acide diphenyl-1.2 di-*n*, butyl-3.3 vinylacétique (10), F 145°.

Le  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$  (THF), le nitrile de l'acide diphenyl-1.2 di-*n*, amyl-3.3 vinylacétique (11)  $\text{É}_{17}$  230-235°, F 62-63°, Rdt 26 %. Le  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{MgCl}$ , le nitrile de l'acide diphenyl-1.2 dibenzyl-3.3 vinylacétique (12),  $\text{É}_{20}$  270°, F 125°, Rdt 23 %, par saponification l'acide diphenyl-1.2 dibenzyl-3.3 vinylacétique (13), F 135°.



Le  $\text{CH}_3\text{MgI}$  en solution dans THF ne réagit pas de la même façon. On obtient, avec un très mauvais rendement, un produit basique, F 199-200° Sa composition centésimale indique qu'une seule mole de magnésien a agi sur la matière première. Son spectre infrarouge montre qu'il contient une fonction nitrile,  $=\text{NH}$ , et 2 CH. Ces faits nous font lui attribuer la formule <sup>(14)</sup>, qui est celle de l'imine du nitrile de l'acide diphenyl-1.2 lévulinique, dérivé acétylé F 248°, phénylurée F 260°.

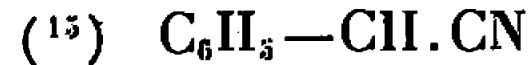
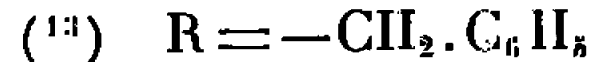
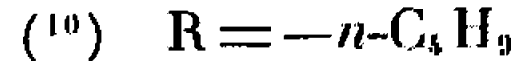
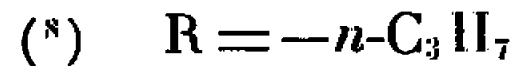
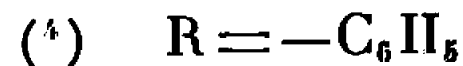
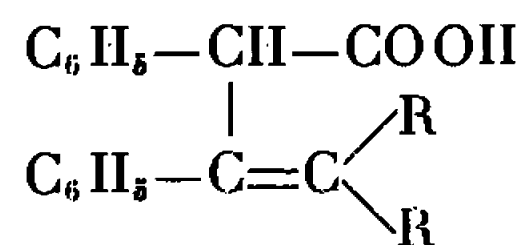
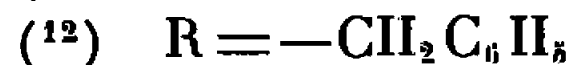
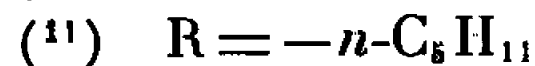
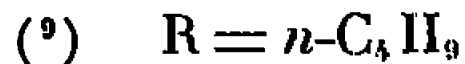
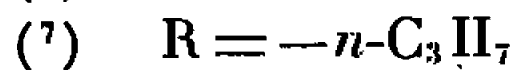
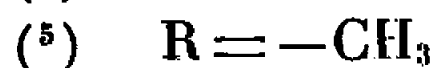
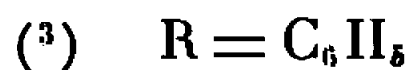
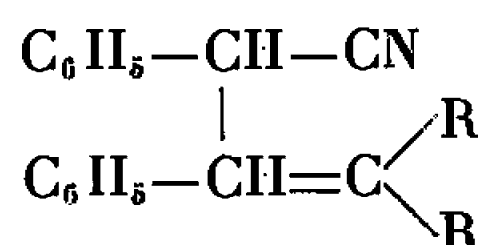
Le bromure de 1-naphtyl magnésium (THF) de son côté réagit d'une façon curieuse. On obtient le benzylcyanure de benzyle <sup>(15)</sup> F 83-84° (identifié par P. F. mélangé) provenant de l'enlèvement d'une fonction CN de <sup>(1)</sup>.

Le bromure de paratolyl magnésium réagit de la même façon et donne également du benzyl cyanure de benzyle.

Le mécanisme de la réaction des organomagnésiens sur <sup>(1)</sup> n'est pas facile à interpréter. Le fait que ces réactifs agissent seulement sur une fonction- $\text{C}:\text{N}$  avait déjà été observé. Par contre, à notre connaissance, aucun auteur n'a constaté jusqu'à présent l'action de 2 mol de magnésiens sur une fonction nitrile.

Nous remettons l'explication de ce phénomène à une publication ultérieure.

Le dinitrile  $\alpha, \beta$ -diphényl succinique a été préparé par la méthode indiquée par Organic Syntheses (32, 1952, p. 63).



(\*) Séance du 28 février 1966.

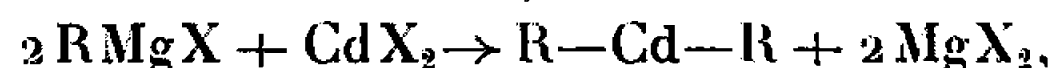
(Laboratoire de Chimie organique,  
Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le problème de la structure des organocadmiens, étude des complexes « dialcoyl-cadmium, bromure de magnésium ».* Note (\*) de M. HUBERT COUDANE, M<sup>me</sup> ERICA HENRY-BASCH, MM. JACQUES MICHEL, BERNARD MARX, FRANÇOIS HUET et PIERRE FRÉON, présentée par M. Georges Champetier.

Ces composés présentent, dans l'infrarouge, une bande caractéristique d'absorption à  $552\text{ cm}^{-1}$  qu'on peut interpréter par l'établissement de liaisons Br-Cd-Br non linéaires.

Les problèmes posés par l'étude de la réactivité comparée des organocadmiens usuels préparés à partir des organomagnésiens correspondants et des halogénures de cadmium, d'une part



et d'autre part, des complexes reconstitués obtenus à partir d'un dialcoyl cadmium et d'halogénure de magnésium solvato dans l'éther, conduisent à étudier les spectres infrarouges dans le domaine  $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  correspondant à deux fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  attribuées à la liaison C—Cd. Le bromure de magnésium utilisé, en milieu étheré, vraisemblablement solvato, est obtenu à partir de dibromo-1,2 éthane (<sup>1</sup>).

TABLEAU I.

*Fréquences des alcoyl-cadmiens « usuels »  
(valeurs entre parenthèses)  
et « reconstitués » en solution dans l'éther.*

R.	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).	$\nu'$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).	$\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).
—CH <sub>3</sub> .....	525 (524)	682 (683)	552 (551)
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .....	495 (495)	615 (610)	551 (551 ± 3)
—CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .....	505 (507)	647 (645)	552 ± 5 (552)

Le tableau I et les courbes de la figure, montrent clairement :

1° que les spectres des alcoyl-cadmiens reconstitués et usuels (valeurs entre parenthèses) sont identiques;

2° que les fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  sont fonction du reste alcoyle; l'expérience montre, d'autre part, que ces fréquences sont plus affectées par un effet de solvant que par la présence de Mg Br<sub>2</sub> (tableau II);

TABLEAU II.

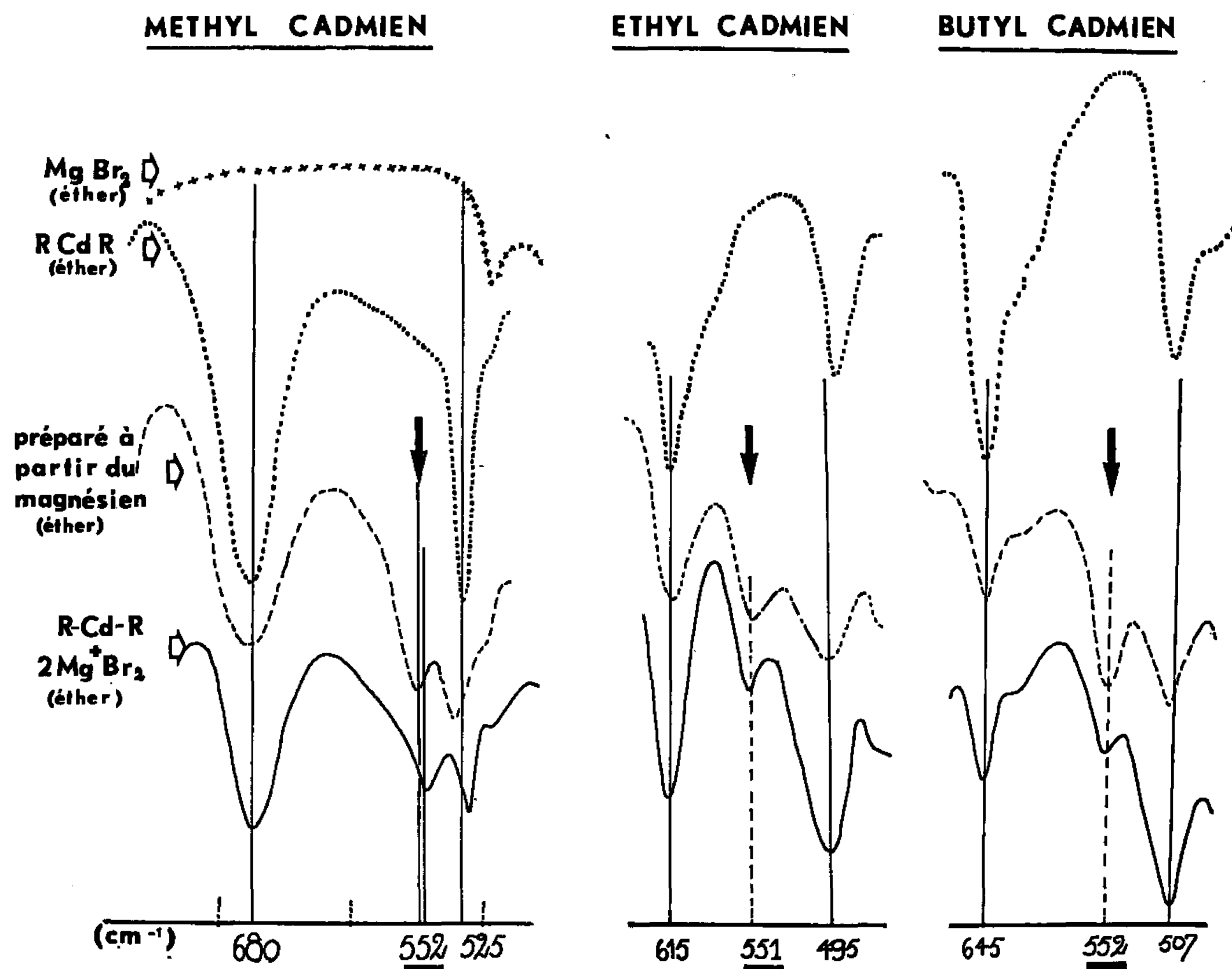
	CH <sub>3</sub> —Cd—CH <sub>3</sub> en solution dans					CH <sub>3</sub> —Cd—CH <sub>3</sub> vapeur ( <sup>2</sup> ).
	THF.	Dioxanne.	Glyme.	Éther.	Cyclohexane.	
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	516	516	516	525	532	538
$\nu'$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	657	674	677	682	695	705

3° qu'il apparaît une fréquence :  $\nu_4$  pratiquement constante, à  $552\text{ cm}^{-1}$ .



Cette fréquence paraît caractéristique des structures propres aux organo-cadmiens usuels ou reconstitués.

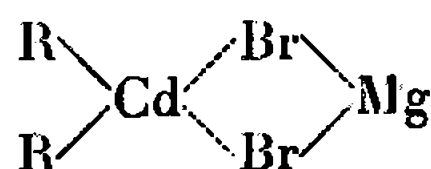
En effet, d'une part, les solutions éther-Mg Br<sub>2</sub> sont transparentes dans ce domaine. D'autre part, cette bande n'existe pas dans les réactifs de Grignard : R<sub>2</sub>Mg, MgX<sub>2</sub> (<sup>1</sup>) dont la présence pourrait être éventuellement admise si la réaction de formation des cadmiens était réversible, ce qui ne semble d'ailleurs pas être le cas.



Enfin, des expériences qui restent à confirmer, semblent indiquer que la position de cette bande varie légèrement selon l'halogène : brome, iode ou chlore.

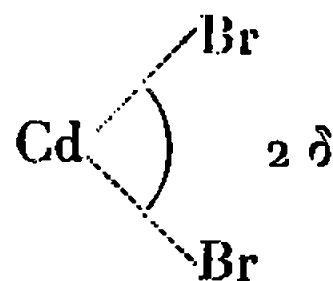
*En conclusion*, puisque la nature du reste alcoyle perturbe  $\nu$  et  $\nu'$  mais non  $\nu_4$ , cette dernière fréquence propre aux alcoyl-cadmiens reconstitués ou usuels doit être attribuée à une liaison du type : Cd...X. Dans le cas du diméthyl-cadmium en solution dans l'éther et en présence de quantités croissantes de MgBr<sub>2</sub>, on note une inversion de l'intensité relative des bandes  $\nu$  et  $\nu_4$ , cette dernière devenant la plus intense pour les proportions du mélange constituant le cadmien usuel.

Si l'on admet comme hypothèse de travail la formation d'une structure :





la bande à  $552\text{ cm}^{-1}$  serait due à



La fréquence fondamentale  $\nu_1$  de la structure linéaire Br-Cd-Br étant calculée à  $317\text{ cm}^{-1}$  et trouvée expérimentalement à  $315\text{ cm}^{-1}$ , on peut calculer, en admettant que la constante de forces ne varie pas, l'angle  $2\delta$  de la structure angulaire; la bande à  $552\text{ cm}^{-1}$  correspondant dans la structure angulaire au premier harmonique  $\nu_1 = 630\text{ cm}^{-1}$  du système linéaire, le calcul conduit à :

$$2\delta = 103^\circ,$$

ordre de grandeur tout à fait compatible avec les angles valentiels des molécules triatomiques non linéaires.

Ces premiers résultats permettent de penser que les cadmiens usuels ou reconstitués dont la réactivité est identique, présentent une possibilité d'association entre  $R_2\text{Cd}$  et  $\text{MgX}_2$ , où la solvatation peut aussi jouer un rôle selon la nature du solvant.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) R. M. SALINGER et H. S. MOSHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1963, p. 1782.

(<sup>2</sup>) GUTOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3194.

(Laboratoire de Synthèse organique,  
Faculté des Sciences, Orsay, Essonne  
et École Normale Supérieure de l'Enseignement Technique,  
Cachan, Val-de-Marne.)



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la conductibilité électrique du mélange nitrate d'argent-nitrate de thallium fondu.* Note (\*) de M. SERGE BRILLANT, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons déterminé les variations avec la température de la conductibilité électrique du mélange  $\text{AgNO}_3\text{-TlNO}_3$  à l'état fondu. Les écarts à l'idéalité conductimétrique, obtenus en considérant que les volumes molaires sont additifs, sont très grands. On peut tenter de les expliquer par une variation du degré d'ionisation.

Par une méthode de mesure donnant une précision supérieure à 0,3 % (1), nous avons déterminé les variations, avec la température, de la conductibilité électrique spécifique du mélange nitrate d'argent-nitrate de thallium

$$\lambda = a + bt \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Composition en fraction molaire de $\text{TlNO}_3$ .	$-a$ .	$b \times 10^3$ .	Domaine de température (°C).
$x = 0$ .....	0,326 <sub>6</sub>	4,63 <sub>8</sub>	210-242
	0,290 <sub>6</sub>	4,48 <sub>8</sub>	242-271
	0,219 <sub>0</sub>	4,22 <sub>5</sub>	271-310
$x = 0,21$ .....	0,288 <sub>5</sub>	4,05 <sub>0</sub>	180-238
	0,247 <sub>2</sub>	3,87 <sub>1</sub>	238-272
	0,228 <sub>0</sub>	3,80 <sub>0</sub>	272-288
$x = 0,35$ .....	0,271 <sub>2</sub>	3,74 <sub>2</sub>	160-234
	0,239 <sub>5</sub>	3,60 <sub>0</sub>	234-270
	0,227 <sub>7</sub>	3,56 <sub>2</sub>	270-286
$x = 0,5$ .....	0,244 <sub>8</sub>	3,40 <sub>4</sub>	160-235
	0,219 <sub>1</sub>	3,29 <sub>1</sub>	235-270
	0,200 <sub>0</sub>	3,22 <sub>2</sub>	270-286
$x = 0,7$ .....	0,211 <sub>9</sub>	3,00 <sub>6</sub>	160-244
	0,193 <sub>2</sub>	2,93 <sub>3</sub>	244-286
$x = 0,9$ .....	0,189 <sub>8</sub>	2,68 <sub>9</sub>	190-286
$x = 1$ .....	0,189 <sub>2</sub>	2,58 <sub>3</sub>	210-290

$$(1) \quad V_M = \frac{1}{d} \sum x_i M_i;$$

$$(2) \quad V_{ul} = \sum \frac{X_i M_i}{d_i};$$

$$(3) \quad V_E = V_M - V_{ul}.$$

à l'état fondu. Nous indiquons dans le tableau les équations des courbes obtenues pour quelques-unes des concentrations étudiées, la figure 1 montrant quelques isothermes de conductibilité spécifique.



Les sels ont été soigneusement recristallisés et séchés. Les mélanges ont été homogénéisés avant d'être versés à l'état liquide dans la cellule de mesure, afin d'éviter les gradients de concentration dus aux différences de densités des sels purs. Les isothermes donnés par Bokhovkin <sup>(2)</sup> présentent des irrégularités que nous n'observons pas. Nous remarquons, d'autre part, que le phénomène observé pour le nitrate d'argent pur <sup>(1)</sup>,

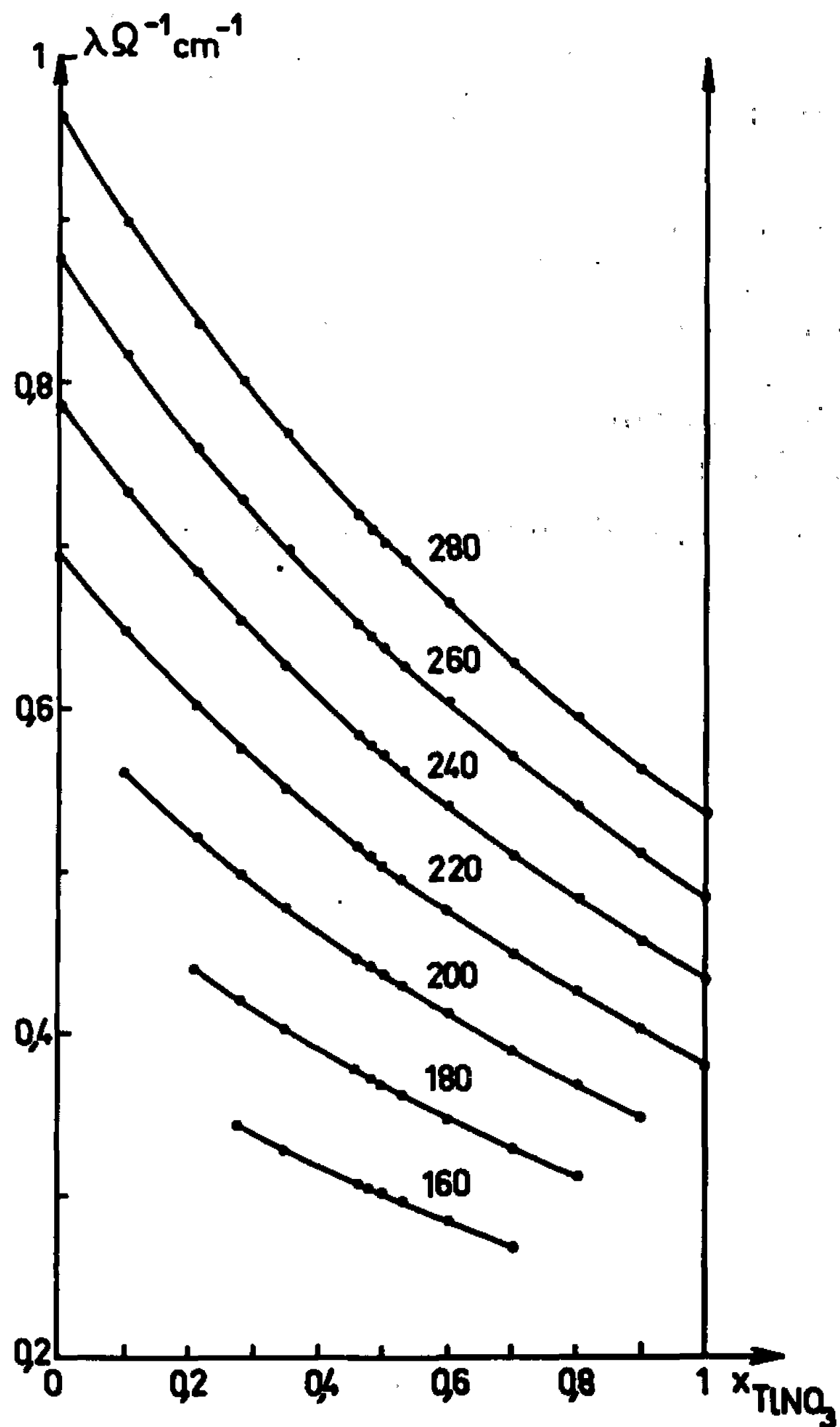


Fig. 1.

c'est-à-dire la présence de points particuliers vers 235-240 et 270°C, se retrouve ici, et jusqu'à une fraction molaire d'environ 0,7 en  $\text{TlNO}_3$ .

Les densités ne sont connues, pour une concentration de 0 à 0,9 en  $\text{TlNO}_3$  qu'à 225°C <sup>(2)</sup>. A partir de ces valeurs, nous avons déterminé les volumes molaires moyens,  $V_M$  pour le mélange réel,  $V_{id}$  s'il était idéal et les volumes d'excès  $V_E$ , donnés par les formules (1), (2) et (3), dans lesquelles  $d$ ,  $x$  et  $M$  représentent la densité, la fraction molaire et la masse molaire, l'indice  $i$  se rapportant au sel pur.



Pour le nitrate de thallium, nous avons utilisé les densités données par Jaeger <sup>(3)</sup>. Les volumes d'excès ainsi déduits sont très légèrement positifs, inférieurs à 1 % du volume molaire. Cependant, l'erreur commise sur la détermination des densités étant de cet ordre de grandeur, nous considérerons que  $V_E$  est nul, c'est-à-dire que le mélange nitrate d'argent-nitrate de thallium est volumétriquement idéal. Ceci est en accord avec les résultats de mesures de force électromotrice de piles de concentration qui ont montré que le mélange  $\text{AgNO}_3\text{-TlNO}_3$  avait un comportement de solution régulière, au sens de Hildebrand <sup>(4)</sup>. A la précision des mesures, soit à 2 ou 3 %, l'entropie d'excès est nulle, et l'on peut donc bien s'attendre à ce que les volumes d'excès le soient également.

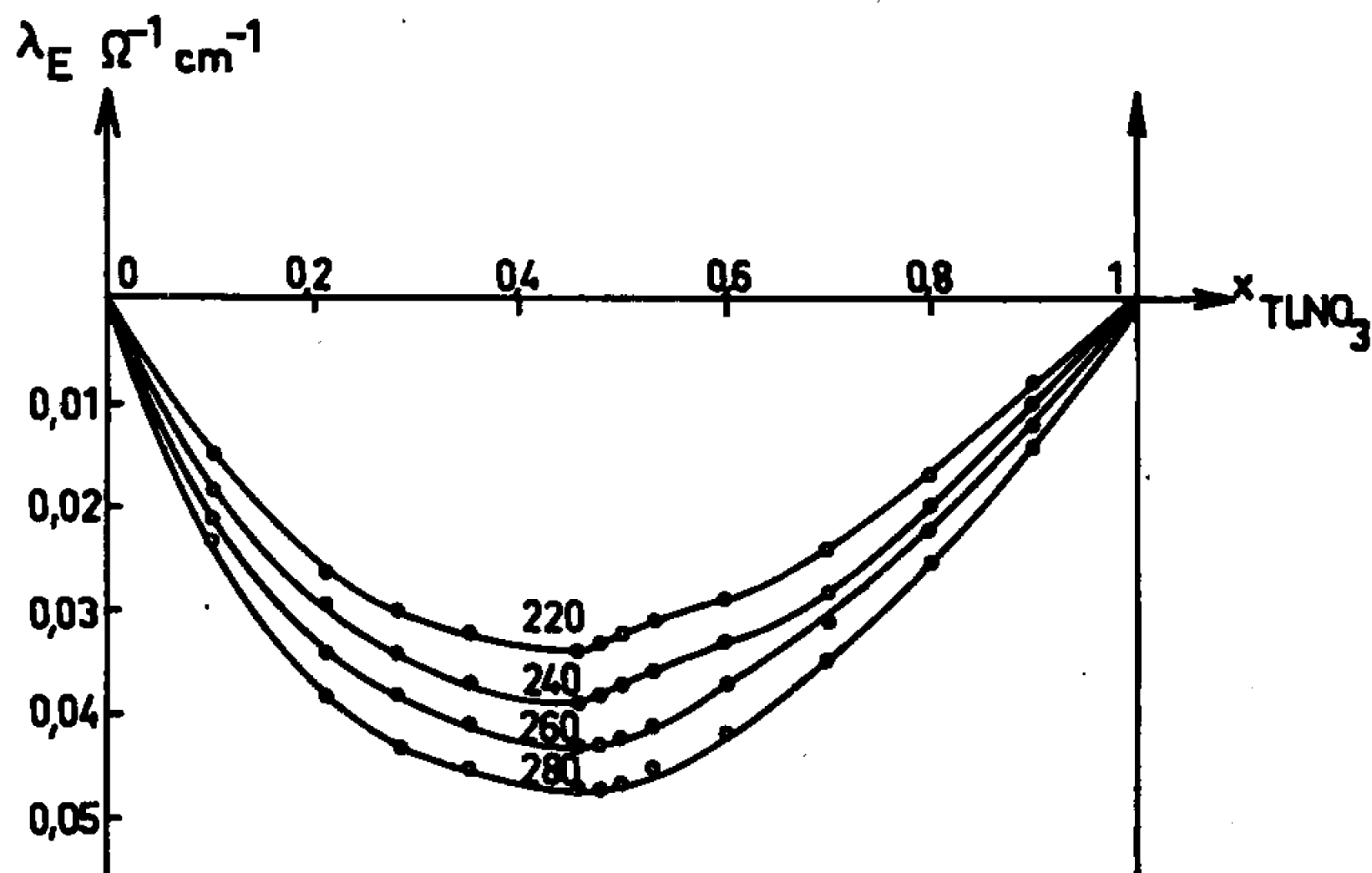


Fig. 2.

Nous déterminons alors l'écart à l'idéalité conductimétrique, telle que l'a définie Buckle <sup>(5)</sup> : un mélange, quel que soit son comportement volumique, est considéré comme idéal du point de vue conductimétrique lorsque ses composants, totalement dissociés, se mélangent en donnant un sel totalement dissocié, composé des mêmes espèces ioniques avec les mêmes mobilités.

La conductibilité électrique spécifique d'un sel pur totalement dissocié est donnée par (4), où  $z_j$ ,  $u_j$ ,  $n_j$  sont la charge, la mobilité et le nombre par molécules d'espèces de type  $j$ ,  $v$  étant le volume molaire et  $F$  la constante de Faraday. La conductibilité d'un mélange contenant  $i$  composants et volumétriquement idéal est donné par (5),  $x_i$  étant la fraction molaire du composant  $i$  et  $\lambda_i$  sa conductibilité spécifique lorsqu'il est pur.

$$(4) \quad \lambda = \frac{F}{v} \sum_j |z_j| u_j n_j = \frac{\varphi}{v},$$

$$(5) \quad \lambda_{id} = \sum_i x_i \frac{\varphi_i}{v_i} = \sum_i x_i \lambda_i.$$



Si les volumes molaires ne sont pas additifs, on peut affecter à chaque mole du composant  $i$  le volume partiel molaire  $\bar{v}_i$ . Ceci revient à considérer que les ions de chaque composant, qui, dans l'hypothèse d'idéalité donnée, migrent dans le champ électrique sans avoir connaissance des ions des autres composants, constituent un sel fondu ayant les mêmes propriétés que le sel pur, mais avec un volume molaire  $\bar{v}_i$  au lieu de  $v_i$ . La conductibilité d'excès  $\lambda_E$  est alors définie par (6),  $\lambda$  étant la conductibilité expérimentale

$$(6) \quad \lambda_E = \lambda - \lambda_{ul}.$$

Quel que soit le comportement volumique du mélange, des valeurs de  $\lambda_E$  différentes de zéro indiquent des variations des mobilités ioniques ou du degré d'ionisation, les effets dus aux variations volumiques étant inclus dans  $\lambda_{ul}$ .

Nous donnons (fig. 2), quelques isothermes de conductibilité d'excès pour le mélange  $\text{AgNO}_3\text{-TlNO}_3$ .  $\lambda_E$ , toujours négatif, est, en valeur absolue, maximal pour une fraction molaire d'environ 0,46 en  $\text{TlNO}_3$ . A cette concentration, la déviation relative  $100 \lambda_E / \lambda_{ul}$  est de 6,3 % quelle que soit la température. L'erreur qu'on a pu commettre sur  $\lambda_E$  en considérant que les volumes molaires étaient additifs, est faible vis-à-vis de cette grandeur.

Le mélange  $\text{AgNO}_3\text{-TlNO}_3$  présente donc de grands écarts à l'idéalité conductimétrique. Ces écarts sont, en valeur relative, indépendants de la température. On peut tenter de les expliquer par une variation du degré d'ionisation. Les deux sels ont un certain degré de covalence à l'état pur, plus prononcé pour le nitrate d'argent. Le comportement particulier des chaleurs de mélange de ces deux sels avec les nitrates alcalins a été attribué à des interactions non coulombiennes du type Van der Waals [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)]. On peut penser que lors du mélange de  $\text{AgNO}_3$  et de  $\text{TlNO}_3$ , il se produit un effet semblable, mais plus complexe, ce qui pourrait expliquer l'invariance relative de  $\lambda_E$  avec la température.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) S. BRILLANT, Résultats en cours de publication.

(<sup>2</sup>) I. M. BOKHOVKIN, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 19, 1949, p. 789.

(<sup>3</sup>) F. M. JAEGER, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 101, 1917, p. 1.

(<sup>5</sup>) M. BAKES, *Thèse*, Strasbourg, juin 1965.

(<sup>5</sup>) E. R. BUCKLE et P. E. TSAOISSOGLOU, *Trans. Farad. Soc.*, 60, 1964, p. 2144.

(<sup>6</sup>) O. J. KLEPPA, R. B. CLARKE et L. S. HERSH, *J. Chem. phys.*, 35, 1961, p. 175.

(<sup>7</sup>) O. J. KLEPPA et, L. S. HERSH, *J. phys. Chem.*, 36, 1962, p. 544.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide,  
Faculté des Sciences,

1, rue Blaise-Pascal, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'acide bromhydrique sur la combustion de basse température du néopentane.* Note (\*) de MM. STANISLAS ANTONIK et MICHEL LUCQUIN, présentée par M. Paul Pascal.

L'addition de petites quantités d'acide bromhydrique modifie considérablement l'ensemble des limites critiques, ou morphologie, de la combustion du néopentane. Les faits les plus importants sont l'apparition d'une périodicité dans les flammes froides et d'un lobe  $L_1$  sur la limite d'explosion. On observe par ailleurs une disparition progressive du « pic d'arrêt ».

L'oxydation des hydrocarbures catalysée par l'acide bromhydrique a été très étudiée ces dernières années [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. La plupart du temps les travaux n'ont porté que sur la réaction lente. Maizus et Emanuel (<sup>3</sup>) sont les seuls auteurs à avoir signalé un déplacement des limites d'explosions. Lors de la combustion de l'acétaldéhyde catalysée par 5 % de HBr ces auteurs ont constaté, en effet, un abaissement de la limite des explosions froides de 50° environ.

Il nous a semblé intéressant de commencer une étude systématique de l'influence de HBr à partir de bases morphologiques. La détermination de la morphologie, c'est-à-dire de l'ensemble des limites critiques, en fonction des paramètres pression, température et concentration est en effet absolument indispensable avant d'entreprendre une étude de détail sur des bases analytiques et cinétiques.

La méthode utilisée est celle du « pyromètre ». Le mélange est introduit à une certaine pression dans un réacteur préalablement vidé et maintenu à une température constante. La présence d'un corps corrosif nous oblige à utiliser un manomètre à silicone ainsi qu'une jauge de Foord couplée à un suiveur de spot pour mesurer les variations de la pression en fonction du temps. Par ailleurs, nous avons aussi suivi la réaction par mesure de son émission lumineuse.

Les produits utilisés sont le néopentane « pure grade » de la Phillips Petroleum Company, l'oxygène de la Société Air Liquide purifié avant stockage par passage très lent dans un piège refroidi à - 80°C. L'acide bromhydrique est obtenu par l'action du brome sur du naphthalène. Il est d'abord stocké dans un piège refroidi à - 180°C, puis distillé à une température inférieure à - 80°C pour éliminer les traces de brome. La fraction du milieu est recueillie dans un ballon dont l'extérieur est peint en noir pour éviter toute action de la lumière extérieure. Le néopentane a été choisi de préférence à un autre hydrocarbure car une étude préliminaire a montré qu'il était de beaucoup le plus sensible à l'action de HBr.

Les résultats que nous présentons concernent essentiellement deux diagrammes isochores : l'un sans HBr (*fig. 1 a*), l'autre avec 1 % de HBr (*fig. 1 b*).



DIAGRAMME 50 % NÉOPENTANE 50 % OXYGÈNE (*fig. 1 a*). — Ce diagramme que nous avons déjà publié [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] est complété du côté de la zone de réaction lente en chaînes ramifiées (1) par la mise en évidence du « pic d'arrêt » (P. A.) (2) qui consiste en une accélération subite et momentanée de la réaction accompagnée par une pulsation lumineuse. La courbe de gauche est la limite de luminescence, ou limite réactionnelle. Elle correspond sensiblement à la disparition de la réaction en chaînes ramifiées. Ce diagramme diffère notablement de ceux de la plupart des autres hydrocarbures par l'absence de périodicité dans le domaine d'inflam-

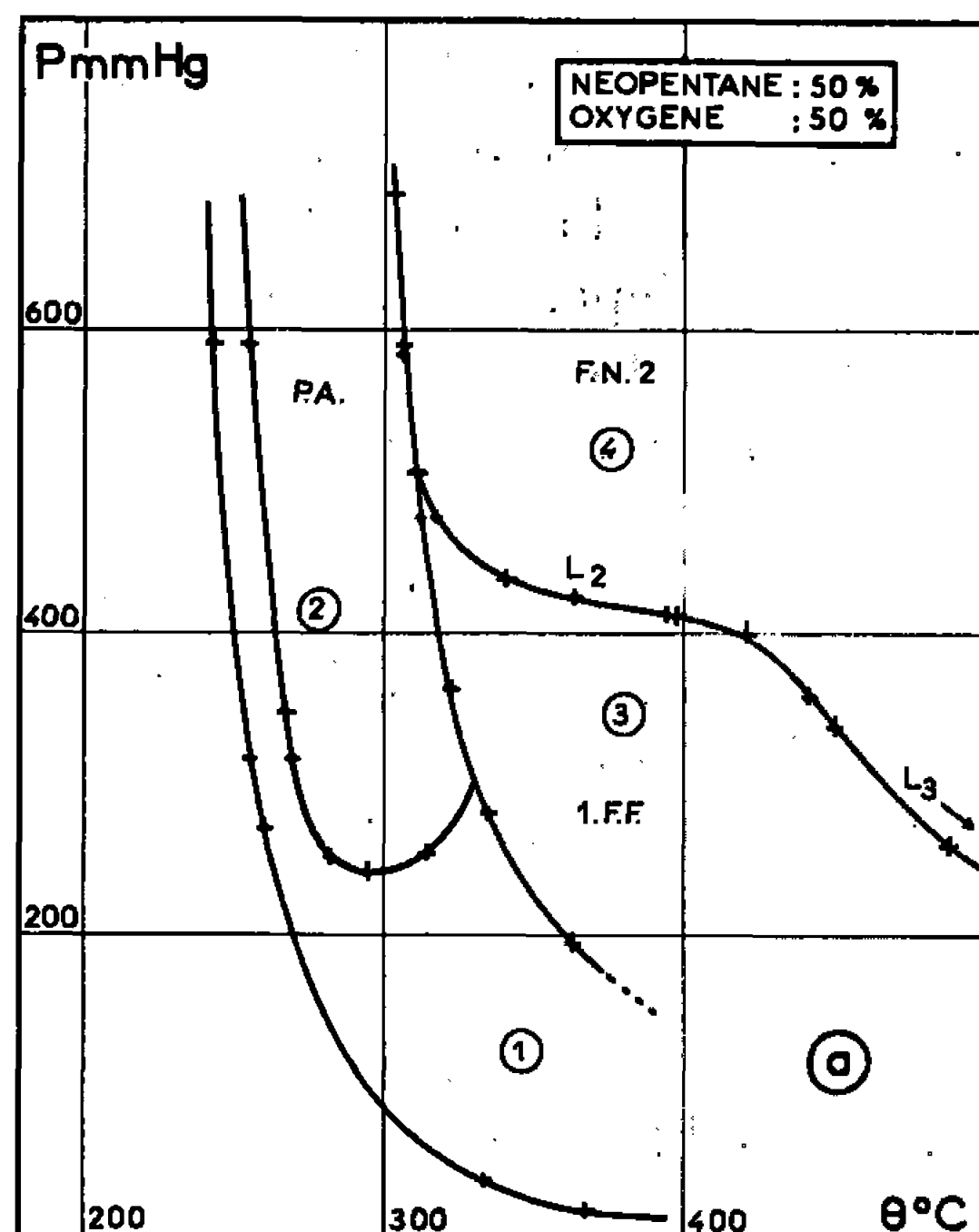


Fig. 1 a.

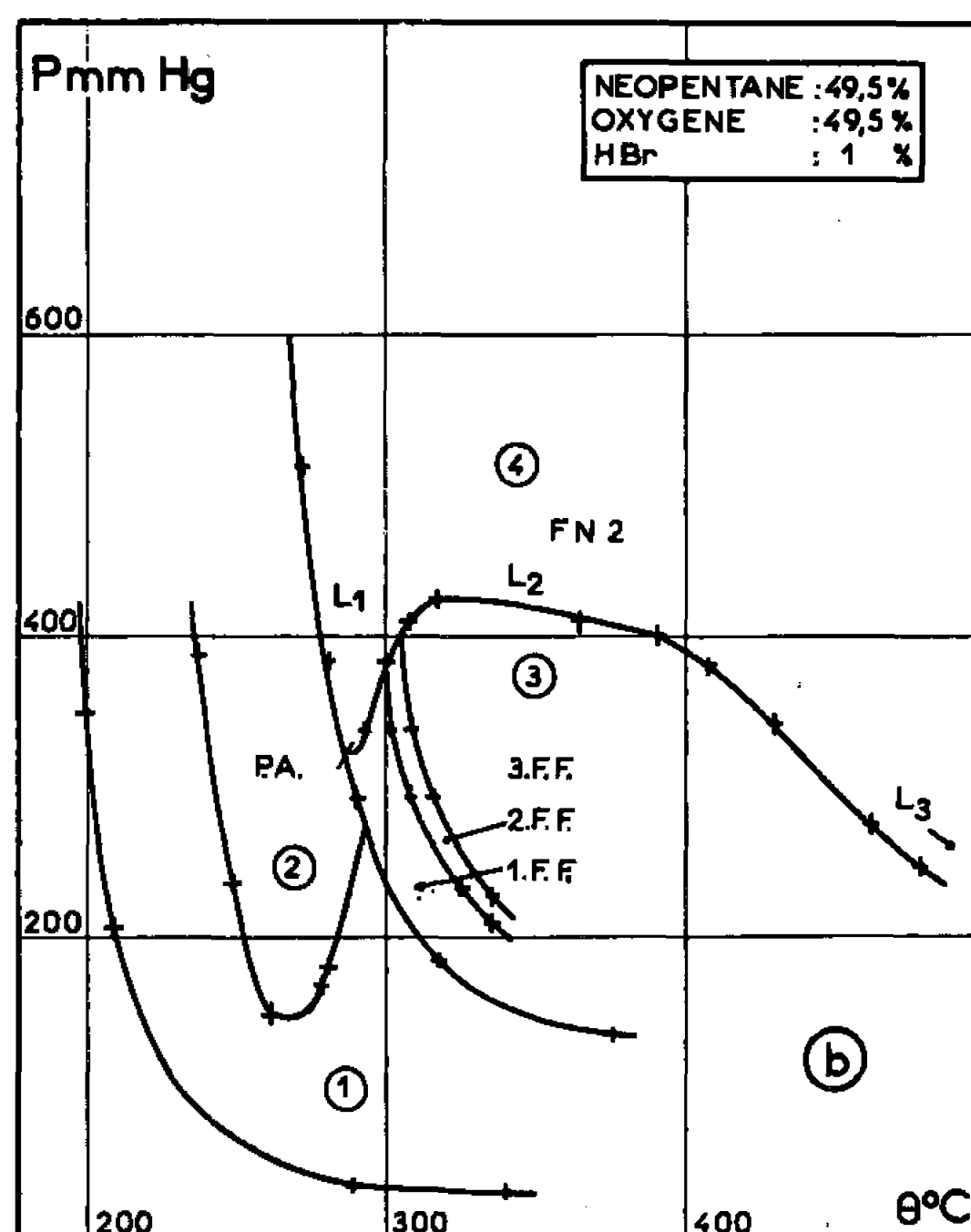


Fig. 1 b.

mation froide (F. F.) (3). Cette absence est totale quelle que soit la concentration. La limite des explosions en deux stades (FN 2) (4) comporte deux lobes  $L_2$  et  $L_3$  (non représenté ici).

DIAGRAMME NÉOPENTANE OXYGÈNE AVEC 1 % DE HBr (*fig. 1 b*). — Comme il est facile de le constater, la présence de 1 % de HBr modifie considérablement le diagramme de la figure 1 a et donc le mécanisme chimique de la réaction néopentane-oxygène. Examinons les différents domaines les uns après les autres.

**Zone 1.** — La catalyse positive de HBr se caractérise en un point de cette zone par une diminution importante de la période d'induction et une augmentation de la vitesse maximale de la réaction. On constate aussi un abaissement de 50° environ de la limite réactionnelle.

**Zone 2.** — Le domaine d'existence du pic d'arrêt subit une translation vers les basses pressions et les basses températures. Le relèvement de



sa limite du côté des hautes températures, ou coefficient négatif de température, est plus accentué. Le pic d'arrêt est très atténué et il se produit plus près du maximum de vitesse de la réaction.

*Zone 3.* — L'apparition d'une périodicité dans les flammes froides (F. F.) (3) permet de tracer les limites d'explosion d'une deuxième et d'une troisième flamme froide. Comme Emanuel l'avait signalé à propos de l'acétaldéhyde, nous constatons aussi un abaissement de la limite d'explosion (environ  $40^{\circ}$ ).

*Zone 4.* — La limite des explosions en deux stades est considérablement modifiée. On remarque essentiellement l'apparition d'un nouveau lobe que nous avons appelé  $L_1$ , par analogie avec les courbes du propane et du butane. Il semble que l'existence de ce lobe soit due au fait que la flamme froide du mélange avec HBr est très intense au voisinage de sa limite d'explosion. Elle initie donc plus facilement une explosion de deuxième stade alors que ce n'est pas le cas avec un mélange sans HBr.

L'influence de quantités croissantes de HBr ajoutées peut se résumer de la manière suivante : Les déplacements des limites et d'une manière générale les modifications de la morphologie sont obtenus avec des quantités très faibles de HBr. En effet, le diagramme avec 0,5 % présente déjà d'une manière nette toutes les modifications que nous avons indiquées avec le 1 %. Il y a lieu de remarquer que le pic d'arrêt, déjà très atténué avec 1 %, n'existe plus du tout dans le mélange 2 %.

Pour essayer d'expliquer l'apparition des flammes froides multiples, il faut considérer que la flamme froide est une sorte de soupape à peroxydes. La catalyse par HBr, augmentant la concentration des peroxydes, abaisse donc toutes les limites critiques et permet à l'effet périodique de soupape de se produire. Cette action catalytique se manifeste sur plusieurs étapes de la réaction : initiation, formation des peroxydes moléculaires, ramification, etc.

Des mesures analytiques et cinétiques comparées, avec et sans catalyseur, nous permettront de compléter cette étude. Il y aura lieu, en particulier, de vérifier si la multiplicité est due aux peroxydes du néopentane ou à des peroxydes de composés intermédiaires produits dans les premières étapes de la réaction catalytique.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(1) F. F. RUST et W. E. VAUGHAN, *Industr. Ingng. Chem.*, 41, 1949, p. 2595.

(2) A. HARDRACRE, G. SKIRROW et C. F. H. TIPPER, *Comb. and Flame*, 9, 1965, p. 53.

(3) Z. K. MAJZUS et N. M. EMANUEL, *D. A. N. S. S. R.*, 100, 1955, p. 115.

(4) M. LUCQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1003.

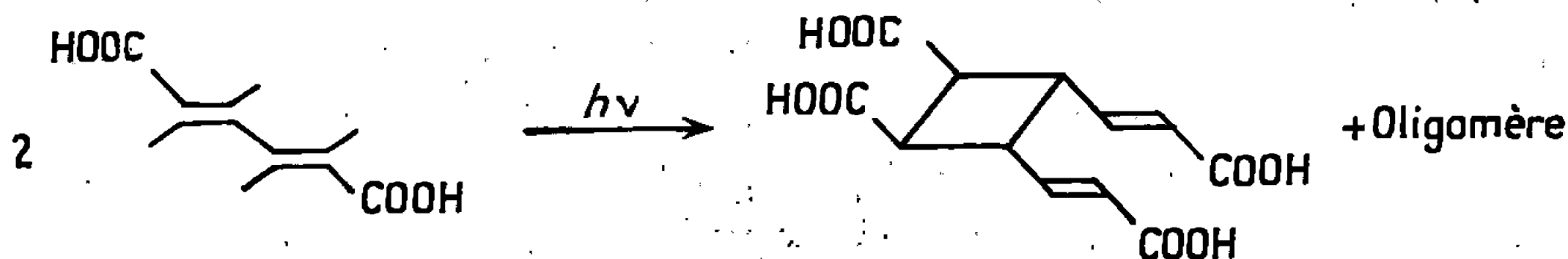
(5) J. EGRET, R. L. SOCHET et M. LUCQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2205.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dimérisation et la polymérisation de quelques diènes disubstitués à l'état cristallisé sous l'action des rayons ultraviolets et  $\gamma$ .*  
 Note (\*) de MM. ADOLPHE CHAPIRO, MEIR LAHAV<sup>(1)</sup> et GERHARDT M. J. SCHMIDT, présentée par M. Georges Champetier.

Sous l'action des rayons ultraviolets, certains acides diéniques se dimérisent à l'état solide pour donner des cyclobutanes disubstitués. Des expériences conduites avec l'acide muconique-*trans-trans*, son ester monométhylque et l'acide sorbique-*trans-trans* ont montré que la dimérisation n'avait pas lieu sous irradiation  $\gamma$ . On a pu montrer, d'autre part, que la polymérisation de l'acide sorbique à l'état solide ne se produit que lorsque le réseau cristallin a été préalablement perturbé par l'accumulation de dimère ou de polymère.

On a déjà montré que certains acides diéniques ainsi que leurs dérivés (acide muconique-*trans-trans*, son ester monométhylque, acide sorbique-*trans-trans*) peuvent se dimériser à l'état cristallisé sous l'action des rayons ultraviolets de longueurs d'onde supérieure à 3 000 Å pour donner des cyclobutanes substitués [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. C'est ainsi qu'avec l'acide muconique on observe la réaction suivante :



Les rendements de ces réactions peuvent être très élevés. Après 120 h d'irradiation à 25° les quantités de dimères cycliques obtenues varient de 25 à 60 % selon le composé considéré.

Ces réactions sont topochimiques. Il a été montré en effet (<sup>2</sup>) que des dimères cycliques ne s'observent qu'avec les composés dont les molécules sont disposées de manière parallèle ou antiparallèle dans leur maille cristalline et pour lesquels la distance entre les doubles liaisons qui entrent en réaction est de  $4,0 \pm 0,2$  Å. Si la distance est supérieure à 4,2 Å il ne se forme pas de dimère.

Nous avons choisi quelques-uns de ces composés qui se dimérisent facilement sous l'action des rayons ultraviolets pour notre étude avec les rayons  $\gamma$ .

Des échantillons d'acide muconique-*trans-trans*, de son ester monométhylque et d'acide sorbique-*trans-trans* ont été irradiés avec des doses de rayons  $\gamma$  comprises entre  $3 \cdot 10^4$  et  $5 \cdot 10^4$  rads. L'analyse des produits de la réaction, dans des conditions identiques à celles utilisées pour les irradiations ultraviolettes (chromatographie en couche mince) (<sup>3</sup>) n'a permis de déceler que des traces de dimère (< 2%). Il ne se formait pas d'oligomère.



Il est important de remarquer que ces résultats ne sont pas strictement comparables aux résultats des expériences photochimiques pour lesquelles il est très difficile d'évaluer l'énergie absorbée par le système. Il est significatif néanmoins que nous n'ayons trouvé que des traces de dimère, même pour une dose de  $5 \cdot 10^8$  rads alors que l'irradiation ultraviolette donnait facilement des conversions élevées, pouvant atteindre 60 %.

Ce résultat peut paraître surprenant. En effet, les réactions photo- et radiochimiques sont souvent assez semblables et l'on admet généralement <sup>(1)</sup> que les états excités produits sous irradiation ultraviolette apparaissent également sous l'action des radiations de grande énergie. Nous pensons qu'on peut expliquer nos observations en admettant que la dimérisation photochimique met en jeu une interaction directe entre une double liaison excitée (probablement un état triplet) et une double liaison voisine, à l'état fondamental. Selon nos expériences, l'état d'excitation optique approprié à la dimérisation, n'est pas atteint par l'irradiation  $\gamma$ ; on peut supposer que, sous l'action des rayons  $\gamma$ , on obtient des états excités d'ordre supérieur qui se dégradent en conduisant en particulier à des états dissociatifs, sans atteindre l'état excité particulier qui est responsable de la dimérisation. Nous avons donc ici l'exemple frappant d'un système où le mode d'action des rayons  $\gamma$  et des rayons ultraviolets est qualitativement différent.

Au cours de ce travail nous avons également pu préciser certains caractères de la polymérisation de l'acide sorbique-*trans-trans* à l'état cristallisé. La photolyse de ce composé à 25° donnait à côté du dimère cyclique un polymère de bas poids moléculaire (oligomère) en quantités appréciables <sup>(2)</sup>. Dans un exemple typique on obtenait 5 % d'oligomère à côté de 60 % de dimères. Or Fujiwara et coll. <sup>(3)</sup> ont montré que, sous l'action des rayons  $\gamma$ , l'acide sorbique-*trans-trans* se polymérisait seulement si l'irradiation était effectuée au-dessus de 80° ou si le monomère, irradié à 25°, était ensuite chauffé au-dessus de 80°. Pour expliquer la polymérisation photochimique à 25°, nous avons émis l'hypothèse que la propagation des chaînes ne pouvait avoir lieu à basse température que lorsque le réseau du monomère était suffisamment perturbé par l'accumulation de dimère dans le système, bien que nous ne prétendions pas que cette perturbation du réseau soit le seul effet responsable de l'oligomérisation. Il était donc intéressant de vérifier si l'accumulation de polymère pouvait avoir un effet semblable. Plusieurs échantillons d'acide sorbique ont été soumis à une dose de rayons  $\gamma$  de  $3,1 \cdot 10^6$  rads. Ils étaient ensuite chauffés dans différentes conditions. A 65°, il ne se formait pas de polymère même après plus de 200 h. A 100°, on observait une polymérisation notable. Nous avons alors polymérisé des échantillons à 100°, puis nous les avons chauffés à 65°. Nous avons ainsi observé une polymérisation supplémentaire. Les résultats sont résumés dans le tableau.



*Polymérisation de l'acide sorbique-trans-trans  
après une dose de rayons  $\gamma$  de  $3,1 \cdot 10^6$  rads.*

Temps de chauffage			Temps de chauffage		
à 100° (h).	à 60° (h).	Conversion (%).	à 100° (h).	à 60° (h).	Conversion (%).
7	0	2,3	24	0	7,9
	42	3,9		42	11,0
	75	6,0		116	11,4
	116	5,9		134	12,6
17	0	6,4	41	0	10,9
	45	8,0		39	14,5
	75	10,1		91	16,1
	150	9,2		139	16,4

L'examen de ce tableau montre clairement que la polymérisation à 65° est d'autant plus importante que le degré de conversion atteint au cours de la prépolymérisation à 100° est plus élevé. Ces résultats confirment donc bien notre hypothèse et montrent que l'acide sorbique ne peut se polymériser en dessous de 80° que lorsque son réseau a été partiellement détruit par une réaction de dimérisation ou de polymérisation.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) Détaché pour trois mois au Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S., dans le cadre d'une mission de la D.G.R.S.T.

(<sup>2</sup>) G. M. J. SCHMIDT, dans *Solid-State Photochemistry*, article soumis au 13<sup>e</sup> Conseil de Chimie de l'Institut international de Chimie, Bruxelles, 25-30 octobre 1965.

(<sup>3</sup>) M. LAHAV et G. M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.*, London (sous presse).

(<sup>4</sup>) A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, New-York, 1962, p. 40.

(<sup>5</sup>) M. LAHAV et G. M. J. SCHMIDT, Observation non publiée.

(<sup>6</sup>) K. FUJIWARA, K. HAYASHI et S. OKAMURA, *Annual Report of J.A.R.R.P.*, 4, 1962, p. 183.

(Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S.,  
Bellevue, Hauts-de-Seine  
et Department of X-ray Crystallography,  
Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement de la glycylglycine et de ses complexes avec le cadmium dans des milieux partiellement aqueux.* Note (\*) de Mlle JACQUELINE VAISSERMANN, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de formation des complexes glycylglycine-cadmium, de types 1 : 1 et 1 : 2, sont déterminées par la méthode de J. Bjerrum à 25° dans divers milieux partiellement aqueux. Les résultats peuvent être interprétés en considérant la variation de la constante diélectrique du milieu, à condition toutefois de tenir compte de la solvation.

La méthode de la « fonction de formation » (1) est appliquée à la détermination des constantes de formation des complexes  $\text{Cd}(\text{GG})^+$  et  $\text{Cd}(\text{GG})_2$  :

$$K'_1 = \frac{(\text{Cd}(\text{GG})^+)}{(\text{Cd}^{++})(\text{GG}^-)} \quad \text{et} \quad \varphi'_2 = \frac{(\text{Cd}(\text{GG})_2)}{(\text{Cd}(\text{GG})^+)(\text{GG}^-)}.$$

Les solvants mixtes utilisés sont du type : eau + solvant S (X % en poids) avec S = méthanol (MeOH), X = 39,1 et 70 et S = dioxanne (diox.), X = 45 et 60, ces concentrations étant celles pour lesquelles sont connues

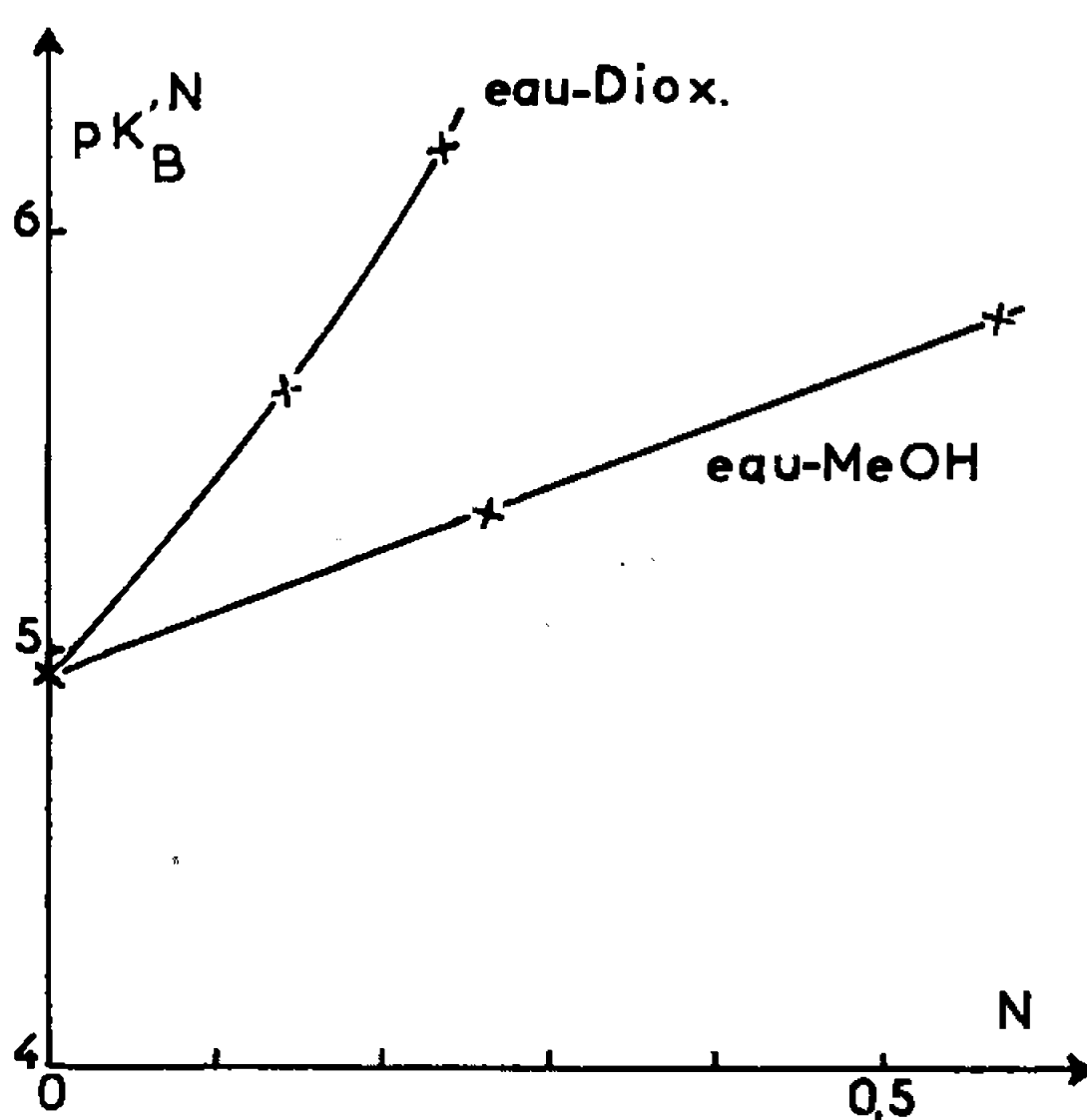


Fig. 1.

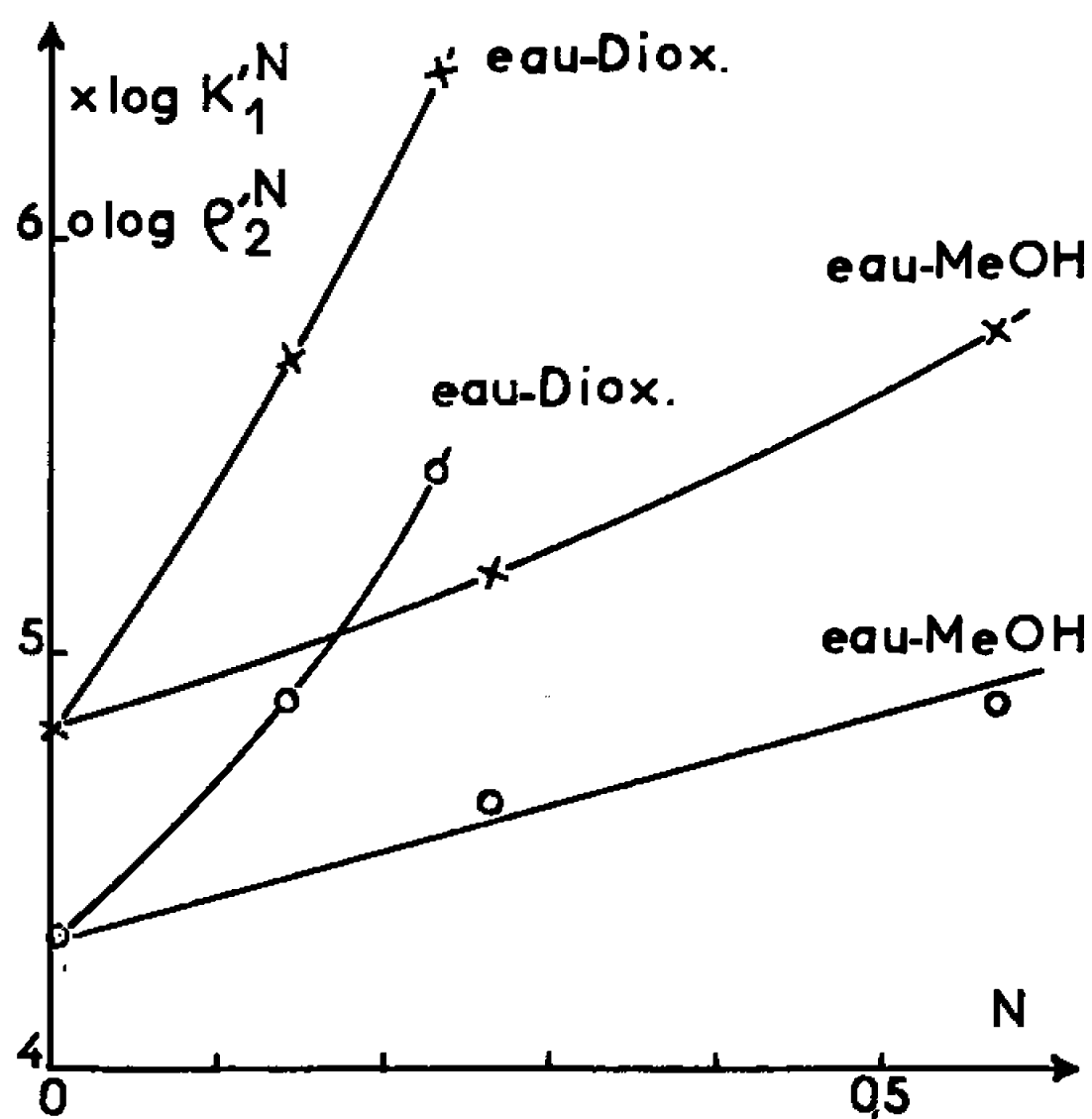


Fig. 2.

des solutions étalons de pH [(2), (3), (4)]. Nous n'avons pu travailler à des valeurs supérieures de X en raison de la faible solubilité de la glycylglycine dans ces deux solvants.

Les constantes de dissociation  $K'_A$  et  $K'_B$  du peptide sont préalablement déterminées par titrages dans les mêmes conditions :

$$K'_A = \frac{(\text{GG}^-)[\text{H}^+]}{(\text{GG}^\pm)}, \quad K'_B = \frac{(\text{GG}^\pm)[\text{H}^+]}{(\text{GG}^+)}.$$



Les constantes obtenues,  $K'$ , calculées dans l'échelle des molarités ont été ensuite exprimées dans l'échelle des fractions molaires  $K'^N$  grâce à la transformation suivante :

$$(I) \quad \log K'^N = \log K' - \log \frac{1000 d_0}{M_0},$$

$d_0$ , densité du solvant mixte;

$M_0$ , masse molaire moyenne du solvant mixte.

Les figures 1 et 2 représentent les constantes  $K'_1$  et  $\rho'_2$  en fonction de  $N$  fraction molaire de S dans les mélanges.

Nous assistons à une variation presque linéaire pour le méthanol, un peu plus rapide pour le dioxanne; mais dans les deux cas, la variation progressive semble indiquer qu'il n'y a pas de bouleversement profond

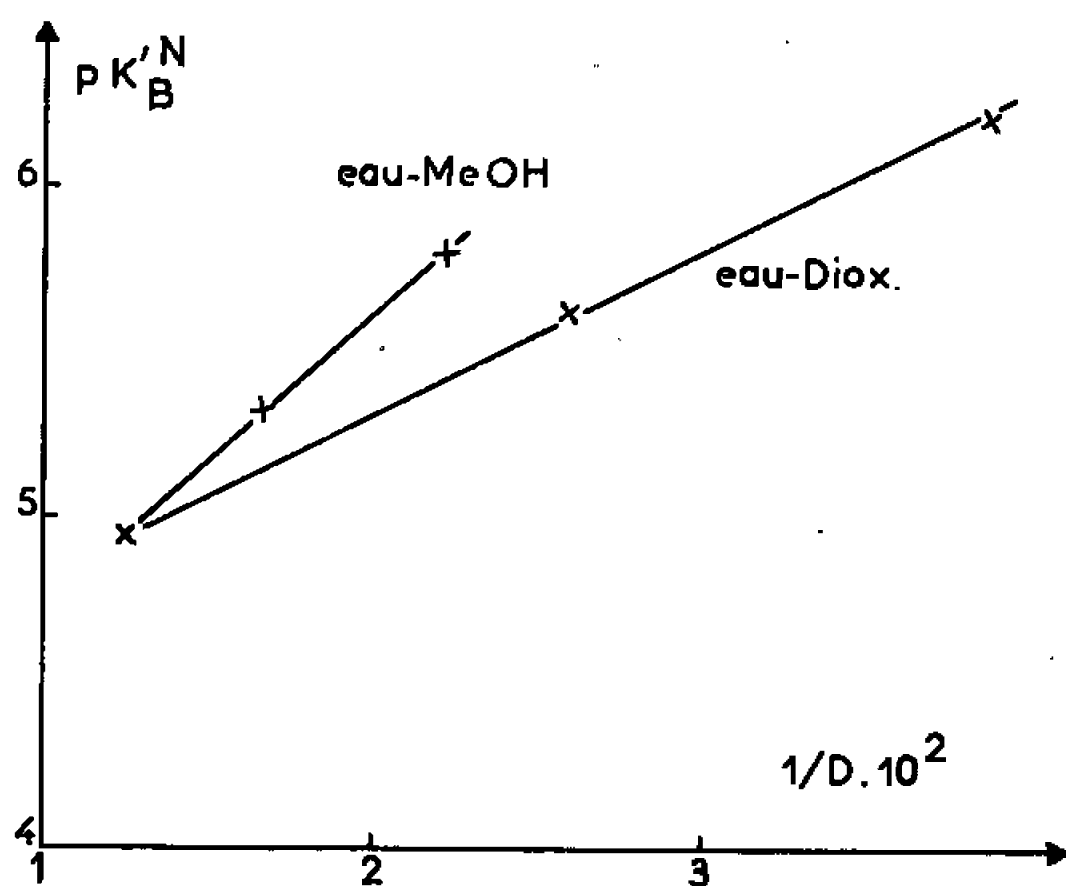


Fig. 3.

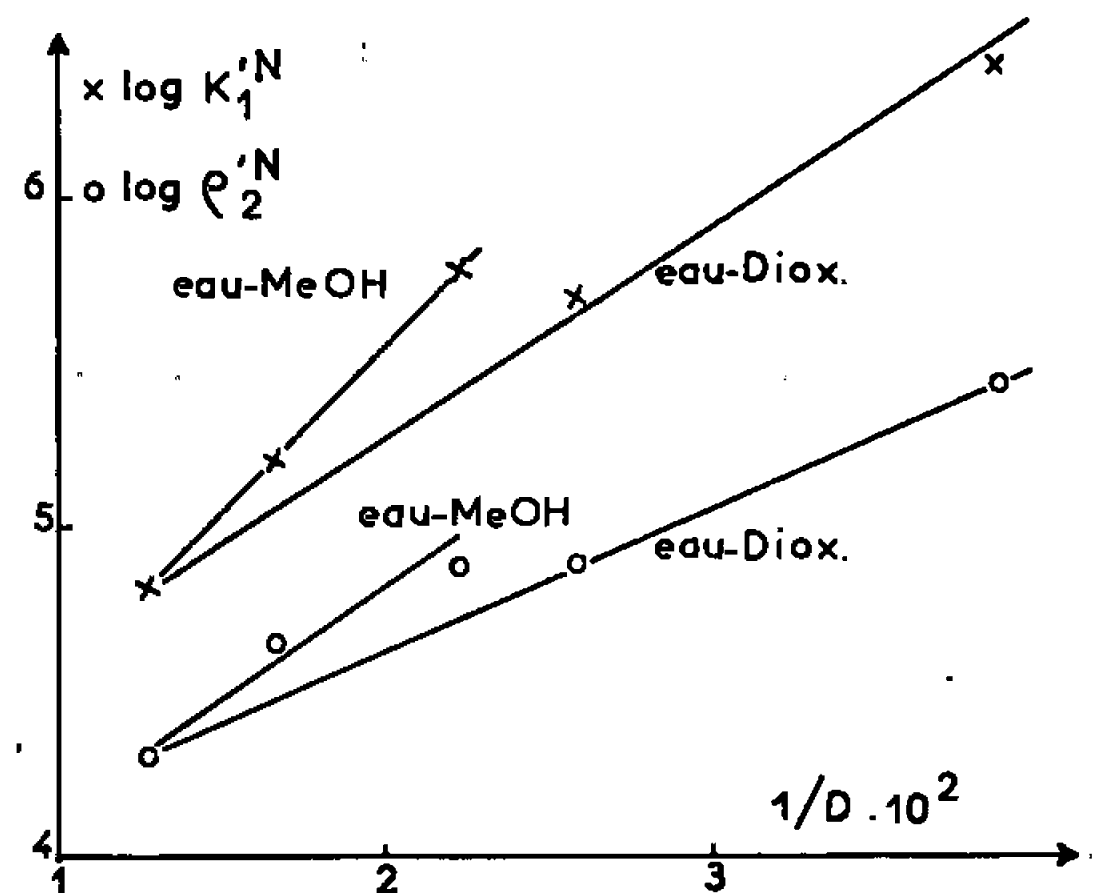


Fig. 4.

des équilibres, au moins dans le domaine de teneur en eau utilisé ici ( $N_{\text{eau}} > 0,43$ ). De plus, nous remarquons que les courbes  $\log K'_1$  et  $\log \rho'_2$  sont sensiblement parallèles ce qui met en évidence une influence identique du changement de milieu sur les deux étapes de la complexation.

Les données de pH (citées plus haut) que nous avons utilisées sont rapportées à l'état standard dans chaque solvant, or si nous représentons par  ${}_s\gamma_i$  et  ${}_w\gamma_i$  les coefficients d'activité d'un ion  $i$  rapportés respectivement à un état de référence dans le solvant ( $s$ ) et dans l'eau ( $w$ ), nous avons entre eux la relation suivante :

$$(II) \quad {}_w\gamma_i = m\gamma_i \cdot {}_s\gamma_i.$$

Seuls les coefficients  ${}_w\gamma_i$  sont comparables car ramenés à une même référence pour tous les solvants partiellement aqueux. Pour un solvant donné, lorsque la force ionique tend vers zéro,  ${}_s\gamma_i$  tend vers 1 et  ${}_w\gamma_i$  tend vers le terme  ${}_m\gamma_i$  qui ne dépend que du solvant considéré et est appelé « effet de milieu ». Pour un ion  $i$  de valence  $Z_i$  et de rayon  $r_i$  transporté dans son état standard de l'eau ( $D_w$ ) à un solvant S ( $D_s$ ), la variation d'enthalpie libre est

$$(III) \quad \Delta G_i^0 = RT \text{Log}_n ({}_m\gamma_i).$$



Si nous attribuons l'effet de milieu uniquement au changement de constante diélectrique, nous pouvons calculer  $\Delta G_i^0$  par l'équation de Born :

$$(IV) \quad \Delta G_i^0 = \frac{NZ_i^2 e^2}{2r_i} \left( \frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w} \right),$$

ce qui conduit à

$$(V) \quad \log_m \gamma_i = 121,6 \frac{z_i^2}{r_i} \left( \frac{1}{D_s} - 0,0128 \right)$$

à 25°C avec  $r_i$  exprimé en angströms.

Nous devons noter toutefois que cette équation ne peut être appliquée en toute rigueur que si le rayon ionique ne varie pas d'un milieu à l'autre,

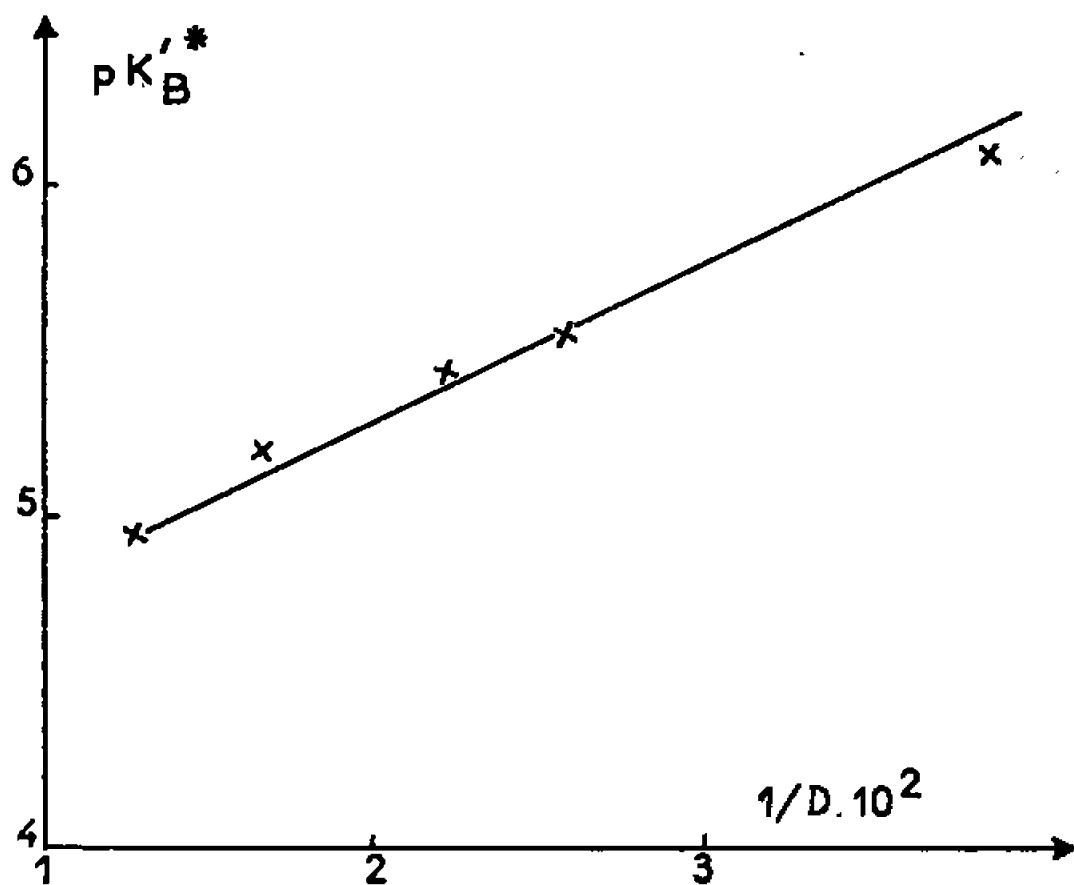


Fig. 5.

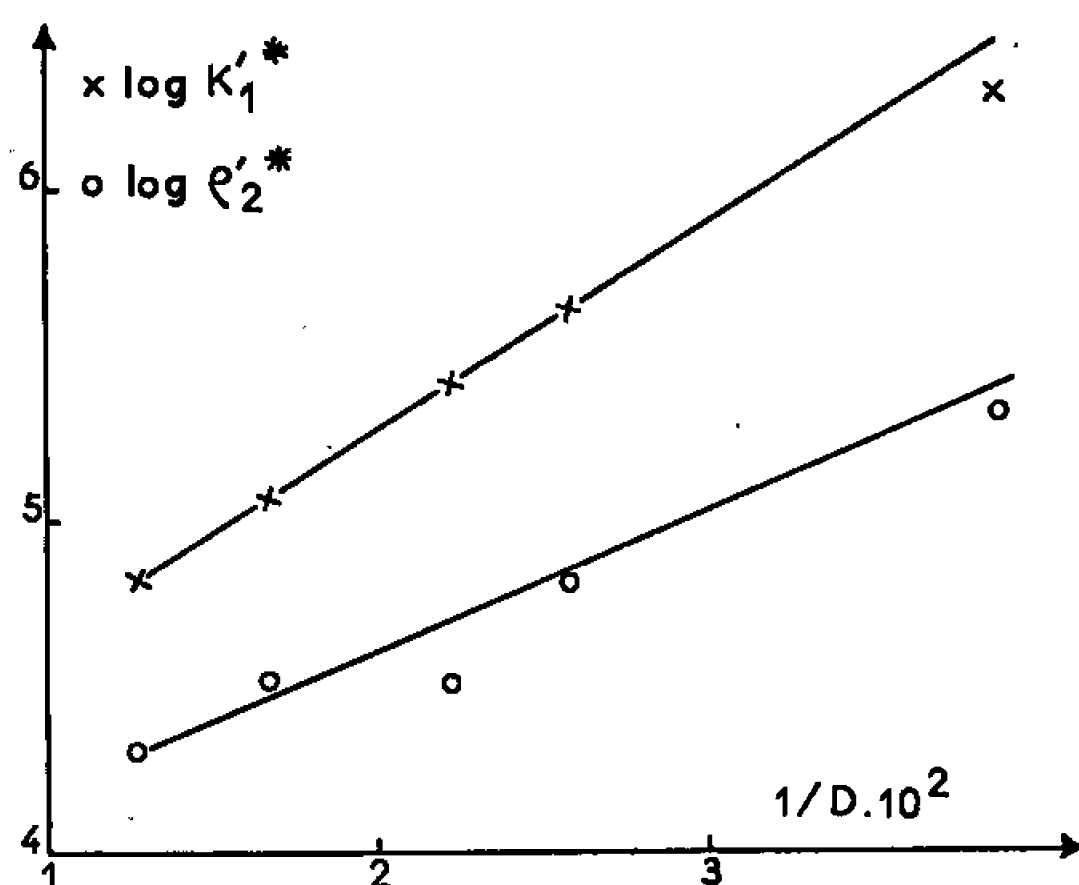


Fig. 6.

si le milieu est continu et s'il est idéal. La première condition correspond à l'hypothèse que la solvation est la même, les deux dernières ne sont pas réalisées. Si nous considérons alors un équilibre du type



on a

$$(VI) \quad K_w = K_s \frac{m \gamma_3}{m \gamma_1 m \gamma_2}$$

( $K_w$  et  $K_s$  représentant les constantes d'équilibre dans l'eau et dans le solvant S), et

$$(VII) \quad \log \frac{K_w}{K_s} = 121,6 \left( \frac{1}{D_s} - 0,0128 \right) \sum \frac{Z_i^2}{r_i}.$$

Par conséquent, la variation de  $\log K_s$  en fonction de  $1/D_s$  doit être linéaire. Les figures 3 et 4 représentent ces variations pour  $K_B^N$  et pour  $K_1^N$  et  $\rho_2^N$  toujours exprimés dans l'échelle des fractions molaires pour ne pas faire intervenir les variations de volume dans  $\Delta G^0$ . Pour un type donné de solvant, eau-MeOH ou eau-diox., on peut constater un bon

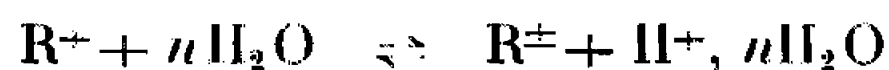


alignement ce qui est en faveur de la validité de l'équation de Born; mais, on obtient deux droites et non une seule comme on pouvait l'attendre. Si nous faisons alors intervenir la concentration en eau des solvants mixtes dans l'expression des constantes, comme l'a proposé M. Yasuda (\*), nous définissons de nouvelles constantes :

$$(VIII) \quad K^* = \frac{K^N}{(H_2O)}$$

[la concentration en eau étant exprimée dans l'échelle des fractions molaires par  $M_x(100 - X)/[M_x(100 - X) + 18,02 X]$ .

Sur les nouvelles courbes tracées 5 et 6 nous observons une droite unique pour chaque constante. La pente de la droite obtenue sur la figure 5 permet d'avoir un ordre de grandeur du rayon de l'ion  $R^+$ . En effet, le terme  $\sum Z_i^2/r_i$  de la relation (VII) appliquée à l'équilibre



devient

$$\sum \frac{Z_i^2}{r_i} = \frac{0}{r_{R^+}} + \frac{1}{r_{H^+, nH_2O}} - \frac{1}{r_{R^+}}.$$

Si nous donnons au rayon de l'ion  $H^+$ ,  $nH_2O$  une valeur plausible en le supposant par exemple monohydraté :  $r_{H_2O^+} = 1,40 \text{ \AA}$ , nous en tirons  $r_{R^+} = 3,2 \text{ \AA}$ . Sans attacher trop d'importance à cette valeur pour elle-même, il est intéressant de constater qu'elle est d'un ordre de grandeur raisonnable.

Il semble donc que, moyennant cette correction des constantes, l'équation de Born donne une interprétation correcte des valeurs observées, au moins dans le domaine de constante diélectrique utilisé ici : de 78,54 à 25,85.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) J. BJERRUM, *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, Haase and Son, Copenhagen, 1941.

(<sup>2</sup>) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833; R. G. BATES, *Determination of pH*, John Wiley and Son.

(<sup>3</sup>) C. L. DE LIGNY et P. E. M. LUYKX, *Rec. Trav. Chim.*, 77, 1958, p. 154; C. L. DE LIGNY P. E. M. LUYKX, M. REHBACH et A. A. WIENECKE, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 699; C. L. DE LIGNY, H. LORIAUX et A. RUITER, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 725.

(<sup>4</sup>) H. S. HARNED et C. M. BIRDSALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 54 et 1117; H. S. HARNED et L. D. FALLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2374.

(<sup>5</sup>) M. YASUDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 429.

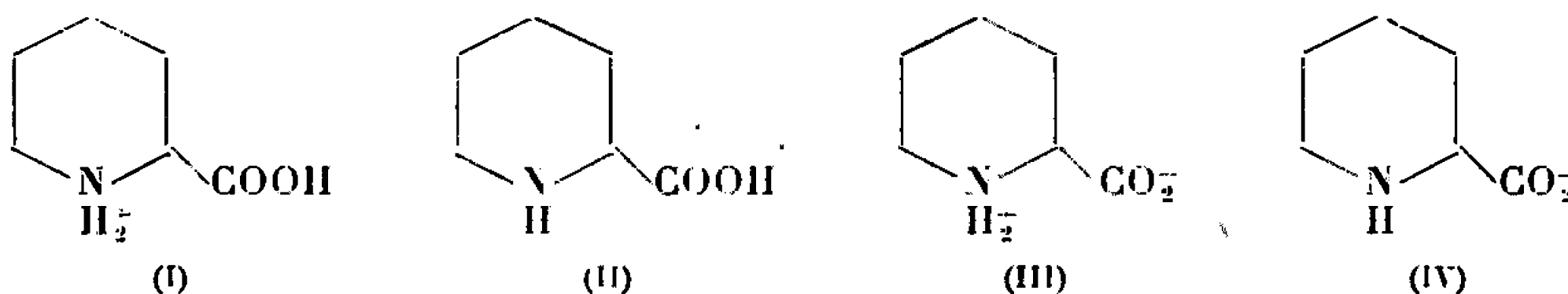


CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes de dissociation et structure de l'acide pipéridine carboxylique-2*. Note (\*) de Mme ANDRÉE ARBUS et M. CLAUDE TISSIER, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de dissociation de l'acide pipéridine carboxylique-2 ont été déterminées par potentiométrie et par spectrophotométrie. A dilution infinie dans l'eau, on a  $K_{011} = 4,2 \cdot 10^{-3}$  et  $K_{NH_2^+} = 1,8 \cdot 10^{-11}$ . D'après l'examen des spectres ultraviolets, il est probable que l'acide pipéridine carboxylique-2 existe, au point isoélectrique, sous forme dipolaire.

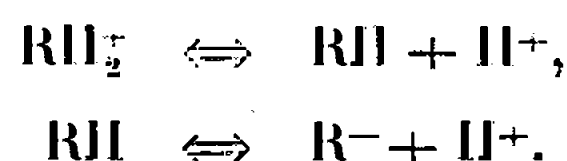
L'acide pipéridine carboxylique-2 ou acide pipécolique est un amino-acide dont les propriétés physicochimiques sont mal connues. Seul, Weiss (1) a déterminé les constantes de dissociation à une force ionique supérieure à 0,1 M.

L'acide pipécolique peut exister, suivant le pH, sous plusieurs formes :  $RH_2^+$  (I),  $RH$  (II),  $RH^\pm$  (III) et  $R^-$  (IV).



L'existence de la forme (I) en milieu acide et celle de la forme (IV) en milieu basique ne font aucun doute. Au point isoélectrique, l'acide pipécolique pourrait se présenter, soit sous la forme (II) avec chélation éventuelle entre le groupement OH et l'atome d'azote comme l'acide picolique (2), soit sous la forme dipolaire (III) comme les aminoacides [(3), (4)].

Nous avons déterminé les constantes de dissociation  $K_1$  et  $K_2$  correspondant aux deux équilibres



Les constantes apparentes  $K'$  sont calculées au cours de dosages potentiométriques de solutions 0,01 M d'acide pipécolique par HCl 0,1 N et KOH 0,2 N, à 25°C, sous atmosphère d'azote. Ces constantes  $K'$  sont reliées aux constantes thermodynamiques  $K$  par les relations

$$pK_1 = pK'_1 + \log f_{RH_2^+},$$

$$pK_2 = pK'_2 - \log f_{R^-},$$



$f_{\text{NH}_2^+}$  et  $f_{\text{R-}}$ , dépendant de la force ionique  $\mu$ , sont calculées par la relation de Debye :

$$-\log f = 0,509 \sqrt{\mu}.$$

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

$\mu$ .	$-\log f$ .	$\text{pK}'_1$ .	$\text{pK}_1$ .	$\text{pK}'_2$ .	$\text{pK}_2$ .
0,0063.....	0,040	2,38	2,34	10,78	10,82
0,0160.....	0,063	2,42	2,36	10,73	10,79
0,0257.....	0,080	2,42	2,34	10,61	10,69
0,0354.....	0,094	2,54	2,45	10,59	10,68
0,0548.....	0,117	2,54	2,42	10,55	10,67
Valeur moyenne.....	—	—	2,38	—	10,73

En spectrophotométrie, les constantes de dissociation ont été déterminées par tracé des courbes de variation de la densité optique  $D$  en fonction du pH à une certaine longueur d'onde  $\lambda$  (\*). Le pH est maintenu constant au moyen de mélanges tampons (\*\*) de force ionique constante et égale à 0,01 M. Les solutions sont  $4 \cdot 10^{-3}$  M en acide pipécolique.

Les transitions électroniques correspondant aux groupements pipéridinique et carboxylique ont lieu dans le même domaine de longueurs d'onde 1800-2300 Å. En milieu acide, le maximum de la courbe  $D = f(\lambda)$  se situe à 2070 Å à pH 1,5 et tend vers 2100 Å à pH 4. En milieu basique, l'absorption due aux mélanges tampons devient très importante, on ne peut faire de mesures à des longueurs d'onde inférieures à 2100 Å. Le maximum de la courbe ne peut pas être précisé.

Après correction des facteurs d'activité, on obtient

$$\text{pK}_1 = 2,15, \quad \text{pK}_2 = 10,75.$$

La spectrophotométrie donne pour  $\text{pK}_2$  une valeur qui est en très bon accord avec celle calculée en potentiométrie. Par contre, la valeur  $\text{pK}_1$  est légèrement plus petite. Cette différence peut s'expliquer par le faible écart des densités optiques en milieu acide. Pour  $\lambda = 2070$  Å la variation de densité optique entre pH 1 et 4 est de l'ordre de 0,2. Entre pH 8 et 12, on obtient à  $\lambda = 2120$  Å une différence de densité optique supérieure à 1.

En admettant que l'état électronique est plus modifié par la formation du groupement  $\text{>NH}_2^+$  que par la dissociation du groupement  $\text{—COOH}$ , la première fonction acide neutralisée ( $\text{pK}_1 = 2,38$ ) serait la fonction acide carboxylique, la deuxième ( $\text{pK}_2 = 10,74$ ) la fonction acide conjuguée à la base pipéridinique. Au point isoélectrique (pH 6,5), l'acide pipécolique existerait sous forme dipolaire. Il présente d'ailleurs, comme les aminoacides, un point de fusion élevé et une très grande solubilité dans l'eau. La force des fonctions de l'acide pipécolique est d'un ordre de grandeur voisin de celui des aminoacides [ $\alpha$ -alanine :  $\text{pK}_1 = 2,35$ ,  $\text{pK}_2 = 9,86$  (')].



La structure dipolaire probable de l'acide pipécolique mériterait d'être confirmée au moyen d'une méthode comme la spectrographie infrarouge, où la nature intime des liaisons et les interactions entre les deux groupements fonctionnels seraient précisées.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. WEISS, S. FALLAB et H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 265.

(<sup>2</sup>) M. PÂRIS, G. THOMAS et J.-C. MERLIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 707.

(<sup>3</sup>) EDSAL, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 508.

(<sup>4</sup>) TSUBOI, ONISHI et HIZUSHIMA, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 253.

(<sup>5</sup>) B. J. THAMER et A. F. VOIGT, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 225.

(<sup>6</sup>) D. D. PERRIN, *Austr. J. Chem.*, 16, 1963, p. 572.

(<sup>7</sup>) J. CURCHOD, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 182.

(Laboratoire de Chimie physique I de la Faculté des Sciences,  
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)



CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Expression du facteur de ramification dans le cas des chaînes peu ramifiées.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARIE-ODILE EUVERTE et M. JEAN DRILLAT, présentée par M. Paul Pascal.

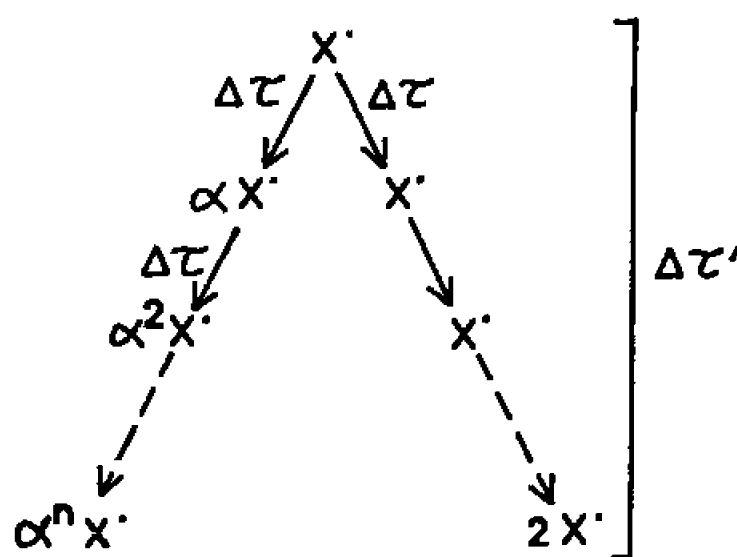
Les auteurs proposent une définition du facteur de ramification pour les chaînes peu ramifiées. Elle est équivalente à la définition classique, mais a l'avantage de simplifier l'étude des caractéristiques cinétiques du facteur de ramification et l'établissement d'un schéma réactionnel.

Dans ce qui suit, on utilisera les définitions suivantes : Facteur de multiplication  $\alpha$  : nombre de c. a. (centres actifs) créés, *en moyenne*, par un c. a. au terme de sa durée de vie  $\Delta\tau$  (<sup>1</sup>); durée de vie  $\Delta\tau$  : durée d'un maillon de la chaîne, c'est-à-dire temps qui s'écoule entre l'apparition d'un c. a. donné  $X\cdot$  et celle du c. a. identique consécutif.

Dans ces conditions, Ben-Aim et Lucquin (<sup>1</sup>) ont défini le facteur de ramification  $\varphi$  par l'expression

$$\varphi = \frac{\alpha - 1}{\Delta\tau}.$$

Soit une chaîne ramifiée pour laquelle  $\alpha > 1$  et  $\varphi > 0$ . Supposons que cette chaîne soit peu ramifiée, c'est-à-dire qu'une ramification ne se produise qu'après un grand nombre de réactions de propagation ( $\alpha$  voisin



de 1). Examinons alors, non plus le point de vue statistique, mais l'évolution individuelle d'un c. a. Considérons le temps moyen  $\Delta\tau'$  nécessaire pour qu'un c. a.  $X\cdot$  aboutisse à deux c. a.  $X\cdot$ , c'est-à-dire le temps qui s'écoule, en moyenne, entre la naissance d'un c. a. et la ramification qui s'ensuit. Il y a eu  $n$  propagations.

On peut représenter la ramification soit comme le résultat de la multiplication statistique par  $\alpha$  des c. a. à chaque génération, soit comme un « accident » individuel survenant après  $n$  générations de simple propagation.

Par analogie avec l'expression du facteur de ramification, posons

$$\varphi' = \frac{\alpha' - 1}{\Delta\tau'} = \frac{2 - 1}{\Delta\tau'} = \frac{1}{\Delta\tau'}.$$



Comme le montre le schéma, au bout du temps  $\Delta\tau' = n\Delta\tau$ , on doit avoir (les deux systèmes étant équivalents) :

$$\alpha' = \alpha^n = 2.$$

D'où

$$\varphi' = \frac{\alpha^n - 1}{n\Delta\tau}.$$

Pour une réaction peu ramifiée,  $\alpha$  est de la forme

$$\alpha = 1 + x \quad \text{avec} \quad x \simeq 0.$$

D'où

$$\alpha^n = (1 + x)^n \simeq 1 + nx = 1 + n(\alpha - 1)$$

et

$$\varphi' = \frac{\alpha^n - 1}{n\Delta\tau} \simeq \frac{n(\alpha - 1)}{n\Delta\tau} = \frac{\alpha - 1}{\Delta\tau} = \varphi.$$

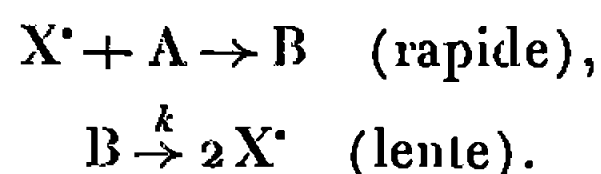
Par conséquent :

$$\boxed{\varphi' = \varphi = \frac{1}{\Delta\tau'}}.$$

Cette équivalence entre les expressions de  $\varphi$  et  $\varphi'$  dans le cas des chaînes longues permet de simplifier l'étude du facteur de ramification. En effet, dans l'expression  $(\alpha - 1)/\Delta\tau$ , il est, en général, très difficile de connaître la valeur de  $\alpha$ . Par contre, les durées de vie sont parfois plus faciles à atteindre, en particulier lorsque l'agent ramifiant se décompose selon un processus unimoléculaire (cas de la plupart des ramifications peroxydiques).

Dans le cas particulier d'une décomposition unimoléculaire produisant une ramification dégénérée, les réactions qui aboutissent à la formation du composé ramifiant étant généralement rapides, c'est la décomposition lente unimoléculaire qui impose sa vitesse au processus de ramification et  $\Delta\tau'$  représente alors la durée de vie de ce composé intermédiaire.

Soit, par exemple, le mode de ramification :



La vitesse de ramification est  $k(B)$  et

$$\Delta\tau' = \frac{(B)}{k(B)} = \frac{1}{k}.$$

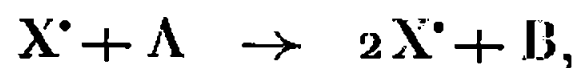
D'où

$$\boxed{\varphi = \frac{1}{\Delta\tau'} = k,}$$

$k$ , constante de vitesse de la réaction monomoléculaire, a pour dimensions l'inverse d'un temps, ce qui est bien également la dimension de  $\varphi$ .



Dans le cas où la réaction lente du processus de ramification est bimoléculaire, par exemple, du type



on obtient pour la vitesse de ramification :  $k(A) (X^{\bullet})$  et pour la durée de vie du radical  $X^{\bullet}$  relative à cette réaction :

$$\Delta\tau' = \frac{(X^{\bullet})}{k(A) (X^{\bullet})} = \frac{1}{k(A)}.$$

D'où

$$\boxed{\varphi = k(A)}.$$

Cette méthode simple de calcul du facteur de ramification à partir du schéma cinétique permet d'obtenir immédiatement l'ordre par rapport aux réactifs. D'autre part, si l'on peut mesurer expérimentalement l'énergie d'activation se rapportant au facteur de ramification <sup>(2)</sup>, cette énergie doit être celle de la réaction de ramification, par conséquent celle correspondant au facteur de vitesse :  $k$ . L'identification du mécanisme de ramification doit donc être simple si ce mécanisme est unique et éventuellement possible dans les cas complexes de mécanismes compétitifs. Notons, de plus, qu'une variation des conditions expérimentales (température, concentrations, pression) peut modifier les caractéristiques de  $\varphi$  en ralentissant ou en accélération, dans un même processus de ramification, l'une des réactions aux dépens d'une autre, et en produisant ainsi une « mutation » de l'étape lente déterminante du processus. Les observations expérimentales relatives au facteur de ramification (en particulier les variations d'ordre et d'énergie d'activation) peuvent alors apporter des précisions importantes lors de l'élaboration des mécanismes réactionnels complexes.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) R. BEN-AIM et M. LUCQUIN, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 475.

(<sup>2</sup>) R. BEN-AIM et J. DRILLAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 519.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



SPECTROCHIMIE. — *Variation de la longueur d'onde d'excitation de fluorescence des solutions aqueuses d'aniline.* Note (\*) de MM. CLAUDE GERREY et BERNARD POUYET présentée par M. Georges Champetier.

La longueur d'onde optimale excitatrice de fluorescence ( $\lambda_{ex}$ ) varie avec la concentration et le pH des solutions. Conformément à ce qu'indique l'étude de l'absorption, il existe deux  $\lambda_{ex}$ , l'une correspondant à la molécule d'aniline, l'autre à l'ion anilinium ( $C_6H_5NH_3^+$ ). Dans tous les cas la fluorescence de la molécule d'aniline est observée. De plus, pour les solutions très acides ( $H_0 < 0$ ) une légère fluorescence supplémentaire apparaît; de même pour les solutions très basiques. Les deux individualités responsables de ces nouvelles bandes pourraient être respectivement les ions  $C_6H_5NH_3^+$  et  $C_6H_5NH^-$ .

La fluorescence des solutions d'aniline dans l'eau n'a intéressé que très récemment les chercheurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Toutefois les valeurs données dans ces travaux ne font pas intervenir les variations de concentration et de pH (sauf sur une gamme étroite). C'est l'étude de ces facteurs qui nous a permis de mettre en évidence la variation de longueur d'onde excitatrice de fluorescence.

Indiquons tout d'abord les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de l'absorption :

Il faut distinguer trois domaines de pH.

pH < 2 : il y a quatre bandes d'absorption, à 2 430, 2 480, 2 535 (max.) et 2 595 Å. Au fur et à mesure que le pH croît, le coefficient d'absorption spectrale molaire croît (120 à 170);

pH < 5 : il y a deux bandes d'absorption larges à 2 300 et 2 800 Å. Les coefficients d'absorption spectrale moléculaire sont beaucoup plus grands que dans le cas précédent (1650 à 2 800 Å et 8 700 pour 2 300 Å);

2 < pH < 5 : les spectres présentent une allure intermédiaire : il y a encore quatre bandes à côté de deux domaines qui se dessinent au fur et à mesure que le pH croît.

Nous retrouvons ainsi certains résultats obtenus par L. Doub et J. M. Vandebelt (<sup>4</sup>) et nous concluons également que deux espèces différentes provoquent l'absorption : la molécule d'aniline et le cation anilinium ( $C_6H_5NH_3^+$ ). Ces résultats ont été prévus de façon théorique par C. Sandorfy (<sup>5</sup>) : ce dernier prévoyait pour le cation une absorption purement benzénique, toute conjugaison entre l'azote et le cycle étant supprimée par la capture d'un proton.

L'étude de la fluorescence en fonction de la concentration a été faite sur des solutions neutres (pH voisin de 7).

Lorsque la concentration varie, la longueur d'onde de fluorescence reste la même, environ 3 430 Å, mais la longueur d'onde excitatrice varie dans le même sens (Tableau I). Ces variations sont continues.



TABLEAU I.

	C (moles/l).				
	$10^{-4}$ .	$4 \cdot 10^{-4}$ .	$10^{-3}$ .	$10^{-2}$ .	$10^{-1}$ .
$\lambda_{\text{excit}}(\text{max})$ . . . . .	2 870	2 890	2 940	3 080	3 180
$\lambda_{\text{fluor}}(\text{max})$ . . . . .	3 430	3 430	3 430	3 430	3 430

TABLEAU II.

	pH.				
	$H_0 < 0$ .	0,8.	2,7.	2,9.	6,2.
$\lambda_{\text{excit}}(\text{max})$ . . . . .	{ 2 630	2 640	2 640	2 640	—
		—	2 880	2 890	3 080
$\lambda_{\text{fluor}}(\text{max})$ . . . . .	3 430	3 430	3 430	3 430	3 430

L'influence du pH s'est avérée plus variée. Le tableau II indique les variations de la longueur d'onde excitatrice dans le cas des solutions acides. Remarquons encore que la longueur d'onde de fluorescence est toujours 3 430 Å, et que pour les milieux très acides ( $H_0 < 0$ ) la fluorescence est faible, *mais elle existe*. A partir de pH 2 il y a deux longueurs d'ondes excitatrices optimales : l'une aux environs de 2 640 Å, l'autre à 2 890 Å. La première disparaît lorsque le pH 5 est atteint, alors que la deuxième se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

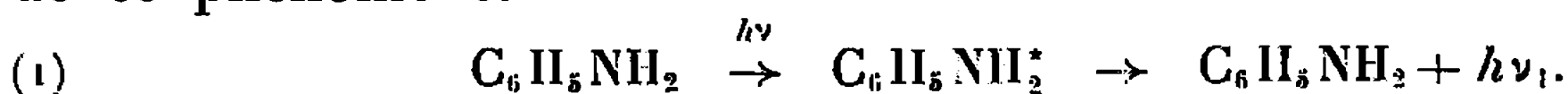
Pour les solutions basiques, quelque soit l'alcalinité de la solution, il existe toujours une seule longueur d'onde d'excitation à 3 080 Å, à laquelle correspond la fluorescence à 3 430 Å.

Il faut signaler enfin un phénomène qui n'est pas mentionné au tableau II. Pour les pH très acides ( $H_0 < 0$  à pH  $\approx 0,8$ ), une nouvelle bande de fluorescence d'intensité très faible est obtenue. Cette deuxième bande se situe vers 2 870 Å.

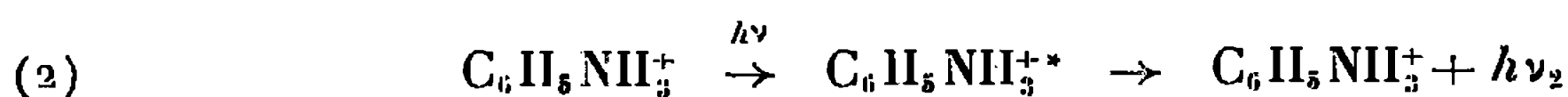
Un phénomène analogue se produit pour les solutions très basiques : une deuxième bande de fluorescence apparaît vers 4 800 Å et dont l'intensité est faible.

La variation de la longueur d'onde excitatrice optimale en fonction de la concentration peut s'expliquer par l'augmentation de l'absorption de la solution pour cette longueur d'onde; il s'agit en effet d'un phénomène continu et faible.

La variation de cette même longueur d'onde en fonction du pH, s'explique plus aisément à l'aide du schéma que nous allons donner : sauf pour les deux derniers cas cités, la fluorescence possède toujours un maximum à 3 430 Å. Nous pensons que c'est la molécule d'aniline qui est responsable de ce phénomène.

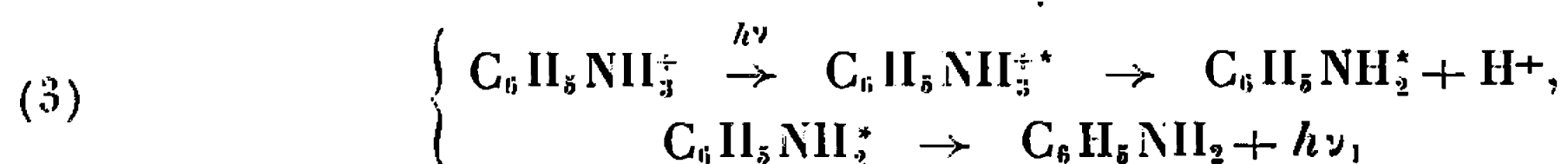


Dans le cas des solutions acides nous pourrions penser avoir

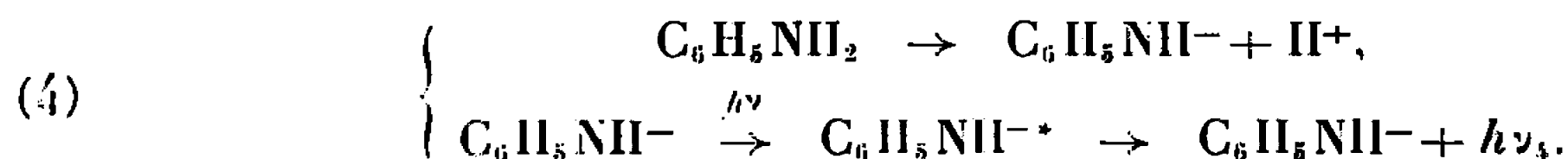




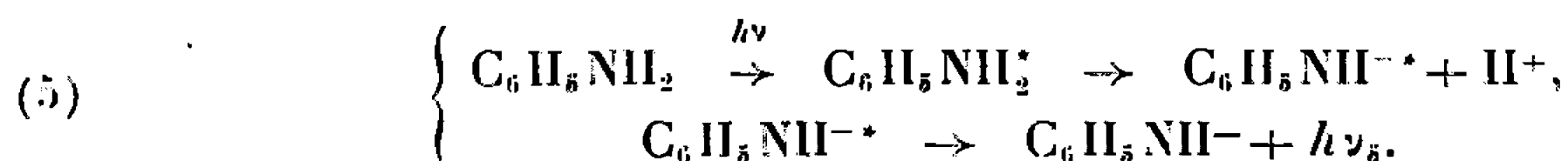
puisque  $C_6H_5NH_3^+$  est pratiquement seul dans la solution à partir de pH 2,5. Toutefois le fait qu'on observe toujours la même fluorescence conduit à l'hypothèse plus probable :



De même pour les milieux basiques, nous sommes conduits à écarter (4) :



et penser que le schéma (5) est plus probable :



Ce dernier schéma est en accord avec ce qu'a trouvé Th. Förster [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)] sur la  $\beta$ -naphtylamine, mais n'est vérifié ici qu'en milieu très basique.

Nous pouvons ainsi penser que le mécanisme (1) se produit en milieu neutre ou alcalin. En milieu acide c'est (3) qui a lieu, ce qui justifie le déplacement de la longueur d'onde excitatrice. En milieu très acide nous pensons que (2) intervient alors que c'est (5) pour les milieux très alcalins.

Ceci prouve que l'aniline est une base plus forte à l'état fondamental qu'à l'état excité.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) M. MATAGA, *Bull. chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 1802-1804.

(<sup>2</sup>) R. T. WILLIAMS, *J. Ray. Inst. Chem.*, 83, 1959, p. 611.

(<sup>3</sup>) R. T. WILLIAMS et J. W. BRIDGES, *Nature*, 196, 1962, p. 59-61.

(<sup>4</sup>) L. DOUB et J. M. VANDENBELT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2714.

(<sup>5</sup>) C. SANDORFY, *Comptes rendus*, 232, 1953, p. 841-843.

(<sup>6</sup>) TH. FÖRSTER, *Symposium on Photochemistry in liquid and solid states*, 3-7 novembre 1957, Dedham, Massachusetts. Ed. John Wiley, New York.

(<sup>7</sup>) TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.*, 54, 1950, p. 42-53.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie générale II,  
1, rue Raulin, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône.)



RADIOCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'oxalate de protactinium*. Note de MM. **ROLAND MUXART**, **ROBERT GUILLAUMONT** et **JACQUES VERNOS**, présentée par M. Georges Champetier.

On a déterminé la composition de l'oxalate de protactinium précipité par addition d'acide chlorhydrique à une solution oxalique protactinifère. La formule la plus probable proposée est  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}, x\text{H}_2\text{O}$  avec  $x = 2$  ou peut-être 1,5.

Le comportement du protactinium en milieu oxalique a fait l'objet de différentes études <sup>(1)</sup>. Toutefois, les données analytiques obtenues ne concernent que les conditions de précipitation dans des milieux particuliers ou la nature des différentes espèces de protactinium présentes dans les solutions aqueuses oxaliques <sup>(2)</sup>.

Nous nous sommes donc proposé de déterminer la composition de l'oxalate qui précipite dans les conditions décrites par G. Bouissières et S. Odier <sup>(1)</sup>. L'addition, à une solution oxalique protactinifère 0,16 M, d'un égal volume d'acide chlorhydrique 1 N provoque la formation lente, à chaud, d'un précipité blanc avec un rendement de l'ordre de 90 %. Le composé, lavé soigneusement avec une solution d'acide oxalique 0,05 M, puis à l'eau et séché pendant plusieurs heures sous vide, est soumis à l'analyse. L'anion oxalique est dosé par manganimétrie en milieu sulfurique. Le protactinium est déterminé par gravimétrie de l'oxyde, après calcination de l'oxalate à 600°C pendant 1 h. Les chlorures éventuellement présents, sont dosés par la méthode de R. Belcher et C. E. Spooner <sup>(3)</sup> modifiée, qui consiste à faire réagir le chlore, provenant de la décomposition de l'oxalate à 600°C, sur une grille d'argent maintenue à 350°C en atmosphère d'oxygène et en présence de platine comme catalyseur, puis à peser la grille.

Nos mesures montrent que le composé obtenu dans les conditions expérimentales indiquées comporte un groupement  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  par atome de protactinium et ne contient pas de chlore; en effet, nous n'en avons décelé que des traces, moins de 0,5 % du poids d'oxalate. La perte de poids du composé après calcination à 600°C permet d'envisager les deux écritures :



dans lesquelles  $x$  serait égal soit à 2, soit à 1,5, la précision de nos mesures thermogravimétriques ne permettant pas de trancher entre ces deux valeurs. Parmi ces deux formules, la plus probable peut être déduite d'une étude antérieure de la complexation du protactinium pentavalent par l'acide oxalique en milieu acide, effectuée à l'échelle des indicateurs <sup>(2)</sup>.

En effet, nous avons mis en évidence, dans une solution  $\text{HClO}_4$  1 N- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,08 M, l'existence de l'ion protactino-oxalate  $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  formé à partir du cation  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ . D'autres espèces résultant de la complexation de  $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$  par  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  sont également présentes dans



les milieux oxaliques moins acides puisque alors l'hydrolyse est responsable de l'apparition de ce cation. On pouvait prévoir qu'une forme neutre de l'oxalate formé en solution  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,08 M-HCl 0,5 N, serait  $\text{PaO}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$ . En milieu concentré en élément, c'est donc probablement cette forme qui précipite dans les conditions indiquées, à l'état de  $\text{PaO}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4, x\text{H}_2\text{O}$ . L'addition d'acide chlorhydrique 1 N à une solution protactinifère 0,16 M en acide oxalique dans laquelle Pa (V) est certainement sous forme d'oxalate anionique ne comportant pas de liaisons  $\text{Pa}=\text{O}$  <sup>(1)</sup>, fait rétrograder la concentration en anions complexants, c'est-à-dire favorise la formation de complexes oxygénés et hydroxylés qui deviennent neutres puis cationiques. Il est probable que l'utilisation d'acide perchlorique conduirait au même résultat.

L'oxalate de protactinium comme ceux de thorium et d'uranium tétra- et hexa-valent est peu soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Par contre, l'oxalate de niobium ne précipite pas dans ces conditions et peut ainsi être séparé du protactinium.

L'étude de la structure cristalline de l'oxalate préparé comme il est indiqué ci-dessus ou précipité dans des conditions diverses, ainsi que d'autres recherches sur les complexes oxaliques du protactinium pentavalent sont en cours.

(1) M. HAISSINSKY et Y. JENG-TSONG, *Ann. Chim. Ac.*, 4, 1950, p. 328; G. BOUSSIÈRES et S. ODIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 18, 1951, p. 918; H. W. KIRBY, *Actes du Colloque international sur la physicochimie du protactinium*, Institut du Radium, Orsay, 2-8 juillet 1965; A. V. DAVIDOV, I. N. MAROV et P. N. PALEI, *Ibid.*

(2) R. GUILLAUMONT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4739.

(3) R. BELCHER et C. E. SPOONER, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 313.

(4) A. CASEY et A. G. MADDOCK, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 10, 1959, p. 289.

(*Institut de Physique nucléaire, Faculté des Sciences,  
B. P. n° 1, Orsay, Essonne.*)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Formation de nuages d'atomes interstitiels autour des alignements de lacunes dans le fer* <sup>(1)</sup>. Note (\*) de MM. JACQUES GOUZOU et JEAN-MARIE DORLOT, présentée par M. Georges Chaudron.

Le champ de contraintes existant autour d'une dislocation dans le fer se traduit par l'existence de forces sur les atomes étrangers qui se trouvent à proximité. Dans le cas d'atomes interstitiels ces forces conduisent à la formation de « nuages », dont l'étude a été faite par Cottrell et Bilby <sup>(2)</sup>. Une lacune isolée dans le réseau entraîne également la formation d'un nuage d'atomes interstitiels <sup>(3)</sup>. On sait que l'intersection de deux dislocations vis donne naissance à une rangée de lacunes ou d'atomes interstitiels <sup>(4)</sup>, suivant les signes que possèdent ces dislocations. Une déformation plastique peut former des alignements de lacunes, soit par ce mécanisme, soit par d'autres <sup>(5)</sup>, et il est intéressant d'étudier les conditions de formation de nuages d'atomes interstitiels autour de ces alignements.

En milieu continu isotrope, les sollicitations dues à un alignement de lacunes présentent une symétrie cylindrique et sont entièrement connues par le déplacement radial  $u_r$ , qui vaut

$$(1) \quad u_r = \frac{g'_0}{2G} \frac{1}{r},$$

$g'_0$  étant un paramètre lié à l'intensité de la sollicitation,  $G$  le module d'élasticité transversal, et  $r$  la distance qui sépare le point considéré de la rangée de lacunes, dans un système de coordonnées  $(r, \theta, z)$ . Les déformations et les contraintes sont :

$$(2) \quad \varepsilon_r = -\varepsilon_\theta = -\frac{g'_0}{2G} \frac{1}{r^2}, \quad \varepsilon_z = 0;$$

$$(3) \quad \sigma_r = -\sigma_\theta = -g'_0 \frac{1}{r^2}, \quad \sigma_z = 0.$$

Pour calculer la constante,  $g'_0$  nous admettons que la rangée de lacunes se trouve en  $Oz$  (*figure*) et nous calculons les contraintes au point  $P$  à l'aide des relations utilisées précédemment <sup>(3)</sup>. Si les lacunes sont séparées par la distance  $b$  sur l'axe  $Oz$ , on a

$$(4) \quad \sigma_r = -\frac{g_0}{2\pi b} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2r^2 - z^2}{(r^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} dz = -\frac{g_0}{\pi b} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^2}.$$

Dans cette relation,  $g_0 = -2,32 \cdot 10^{-12}$  ergs pour le fer, et  $\nu$  est le coefficient de Poisson. On tire

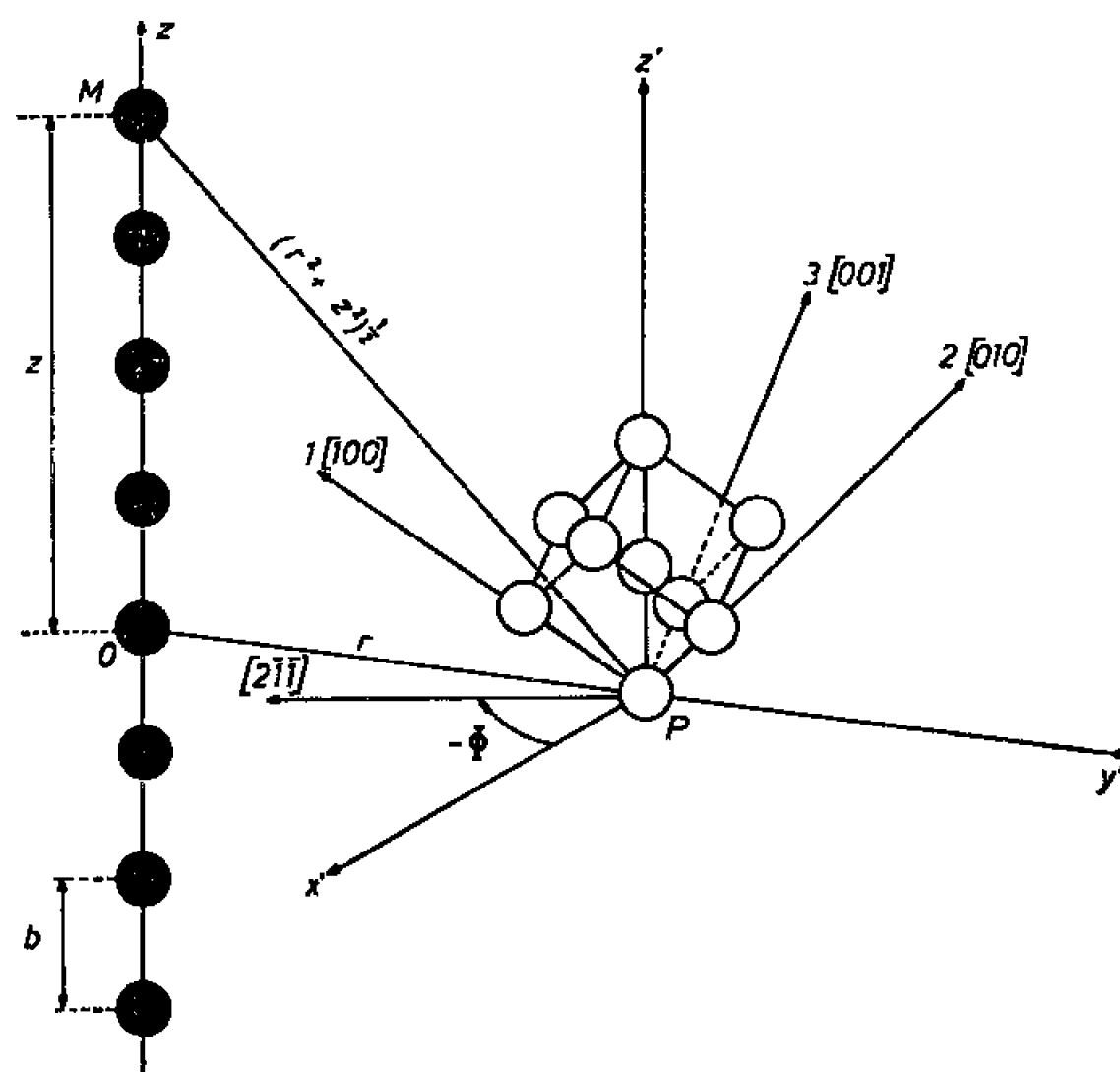
$$(5) \quad g'_0 = \frac{g_0}{\pi b} \frac{1-2\nu}{1-\nu},$$

ce qui conduit, avec  $b = 2,48 \cdot 10^{-8}$  cm et  $\nu = 0,28$ , à  $g'_0 = -1,82 \cdot 10^{-5}$  dynes.



Pour le calcul de l'énergie d'interaction entre un alignement de lacunes et l'atome interstitiel, nous utilisons la méthode décrite en <sup>(3)</sup>, admettant que l'alignement de lacunes est orienté suivant une direction  $[111]$ , orientation vraisemblable, et que l'atome interstitiel occupe un interstice octaédrique : Williamson et Smallman <sup>(6)</sup>. Cette localisation de l'atome interstitiel correspond à une distorsion tétragonale et se définit par trois déformations,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$ . Les coordonnées utilisées sont schématisées par la figure 1 : la rangée de lacunes se trouve en Oz, et l'on s'impose de calculer l'énergie d'interaction en P.

Le système d'axes 123 a son origine en P et est orienté parallèlement aux directions  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ . Le système trirectangle  $x'y'z'$  a



Systèmes de coordonnées utilisés pour le calcul de l'énergie d'interaction entre un alignement de lacunes et un atome interstitiel.

également son origine en P. L'axe  $z'$  est parallèle à la rangée de lacunes et  $y'$  est orienté suivant OP. La projection de l'axe 1 sur le plan  $x'y'$  est la direction  $[2\bar{1}\bar{1}]$ , et l'angle entre la direction  $x'$  et l'axe  $[2\bar{1}\bar{1}]$  est  $\Phi$ . Avec ces coordonnées, on obtient l'énergie d'interaction U :

$$(6) \quad U = a^3 g'_0 \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{3} \cos 2\Phi (-2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\Phi (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \right],$$

$a$  désignant le côté du cube. En suivant la méthode de calcul développée en <sup>(3)</sup>, on est amené à une solution simple : les équipotentielles sont des cylindres axés sur l'alignement de lacunes, la diffusion des atomes interstitiels étant purement radiale. Avec ce schéma, l'énergie d'interaction vaut

$$(7) \quad U = a^3 f' g'_0 \frac{1}{r^2}.$$



TABLEAU I.

*Exposants observés par différents auteurs au début du vieillissement après déformation des alliages fer-carbone.*

Méthode expérimentale.	Température de vieillissement (°C).	Teneur en carbone (%).	Exposant $n$ .	Observations.	Références.
Résistivité électrique...	90	0,018	0,76	Tableau I de	Dahl et Lücke (7)
	120	0,015	0,68		
	150	0,015	0,57		
	90	0,002 6	0,47		
	120	0,003 1	0,51		
	150	0,002	0,57		
Frottement intérieur....	40	0,08	0,64	Figure 3 de	Köster et coll. (8)
	40	0,08	0,68		
Frottement intérieur....	38-80	0,014	0,64	Fer de haute pureté, tableau II de	Wepner (9)
Frottement intérieur....	40	0,02	0,59		
	60		0,57		
	80		0,61		
	100		0,67		
	140		0,66		
	20	0,012 7	0,45	Acier électrique, tableau II de	Nacken et Heller (10)
	40		0,59		
	60		0,67		
	80		0,62		
	100		0,68		
	140		0,67		
Résistivité électrique...	68	0,045	0,64	Figure 2 de	Bellot et coll. (11)
Frottement intérieur....	27	0,003	0,49	Valeurs calculées à partir de la figure 3 de	Mc Lennan (12)
	40		0,52		
	52		0,53		
	62		0,53		

Le paramètre  $f'$ , qui dépend de l'atome interstitiel, vaut 0,224 pour le carbone. Partant de cette énergie d'interaction, il est aisé de calculer le nombre d'atomes  $N(t)$  ayant rejoint l'alignement de lacunes à l'instant  $t$ :

$$(8) \quad N(t) = 2\pi n_0 \left( \frac{A'' D t}{k T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Dans cette relation,  $n_0$  représente la concentration en atomes interstitiels au temps origine (at/cm<sup>3</sup>), ces atomes étant supposés répartis au hasard,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.  $A''$  est donné par

$$(9) \quad A'' = -2a^3 f' g'_0.$$

On obtient donc une loi en  $t^{1/2}$ , alors que la formation du nuage associé à une dislocation correspond à une loi en  $t^{2/3}$  (2), et que le nuage associé à une lacune isolée correspond à une loi en  $t^{3/5}$  (3).



On se trouve ainsi en présence de trois cinétiques très voisines qui doivent apparaître simultanément au cours du vieillissement après déformation. La cinétique de disparition du carbone doit donc suivre une loi en  $t^n$ ,  $n$  étant compris entre 0,50 et 0,67. Le tableau I groupe une série de 25 valeurs obtenues par différents auteurs; la valeur moyenne est 0,60. Les quelques valeurs supérieures à 0,67 ou inférieures à 0,50 peuvent être imputables à une certaine imprécision. On peut retenir comme vraisemblable l'attraction des atomes interstitiels autant par les lacunes ou les rangées de lacunes que par des dislocations.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

(<sup>2</sup>) A. H. COTTRELL et B. A. BILBY, *Proc. Phys. Soc.*, 52 A, 1949, p. 49.

(<sup>3</sup>) J. GOUZOU et J.-M. DORLOT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 67.

(<sup>4</sup>) F. SEITZ, *Adv. in Physics*, 1, 1952, p. 43.

(<sup>5</sup>) J. FRIEDEL, *Dislocations*, Pergamon et Gauthier-Villars, 1964.

(<sup>6</sup>) G. K. WILLIAMSON et R. E. SMALLMAN, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 361.

(<sup>7</sup>) W. DAHL et K. LÜCKE, *Arch. Eisenh.*, 25, 1954, p. 241.

(<sup>8</sup>) W. KÖSTER, L. BANGERT et R. HAHN, *Arch. Eisenh.*, 25, 1954, p. 569.

(<sup>9</sup>) W. WEPNER, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 703.

(<sup>10</sup>) M. NACKEN et W. HELLER, *Arch. Eisenh.*, 31, 1960, p. 103.

(<sup>11</sup>) J. BELLOT, P. RICHARD et E. HERZOG, *Mém. Se. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 425.

(<sup>12</sup>) J. E. Mc LENNAN, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 1299.

(Centre National de Recherches métallurgiques,  
Abbaye du Val-Benoît, Liège, Belgique.)



CHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Fréquence et intensité d'absorption de la vibration de valence B—H dans les N-alcoylborazines*. Note (\*) de MM. MAURICE PASDELOUP, ROBERT WOLF et JEAN-PIERRE LAURENT, présentée par M. Jean Lecomte.

La fréquence de la vibration de valence B—H correspondant au maximum d'absorption se montre identique dans plusieurs N-trialcoylborazines; l'intensité de la bande d'absorption correspondante conserve, pour sa part, des valeurs voisines. Ces résultats sont comparés à ceux qu'on obtient pour deux combinaisons acycliques.

Dans le cadre d'une étude générale [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] de combinaisons cycliques du bore du type borazine, nous présentons quelques résultats concernant la bande d'absorption due à la vibration de valence  $\nu(\text{B—H})$  dans les N-trialcoylborazines  $(\text{HBNR})_3$  [cf. *fig.* 1, (I), (II) et (III)]. A titre de comparaison, nous avons également envisagé deux combinaisons acycliques monomères (<sup>3</sup>) qui renferment une liaison B—H associée à une ou deux liaisons B—N [cf. *fig.* 1, (IV) et (V)].

La bande d'absorption  $\nu(\text{B—H})$  étudiée est, en tous les cas, particulièrement intense. Elle est susceptible d'apparaître dans un très large domaine puisqu'elle est signalée à  $2\,270\text{ cm}^{-1}$  dans  $(\text{CH}_3)_3\text{N—BH}_3$  (<sup>4</sup>) et à  $2\,619\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{F}_2\text{ }^{11}\text{BH}$  (<sup>5</sup>). Dans les composés que nous avons étudiés,  $\nu(\text{B—H})$  se situe entre  $2\,440$  et  $2\,490\text{ cm}^{-1}$ .

Dans ce domaine, libre d'absorptions dues à d'autres vibreurs, on peut effectuer commodément non seulement les déterminations de fréquence, mais aussi des mesures d'intensité pour lesquelles il suffira de réduire à un minimum l'absorption due au  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

*Fréquences d'absorption.* — Les spectres reproduits sur la figure 1 montrent immédiatement que la fréquence du maximum d'absorption qu'on peut attribuer à la vibration de valence B—H est remarquablement constante [ $\nu_{\text{max}}(\text{B—H}) = 2\,484\text{--}2\,485\text{ cm}^{-1}$ ] pour les trois borazines envisagés.

Cette valeur est d'ailleurs en parfait accord avec celles qui ont été obtenues au cours de l'étude du composé n° 1 en phase vapeur :  $2\,485\text{ cm}^{-1}$  (<sup>6</sup>) et  $2\,483\text{ cm}^{-1}$  (<sup>7</sup>).

Il est sans doute intéressant de noter que dans les borazines tétra- et pentaméthylés [ $\text{H}_2\text{RB}_3\text{N}_3\text{R}_3$  et  $\text{HR}_2\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_3$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3$ )], dont nous poursuivons actuellement l'étude, la fréquence  $\nu_{\text{max}}(\text{B—H})$  semble devoir conserver une valeur pratiquement identique :  $2\,486 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est nettement différente de celle qui a été observée pour le borazine lui-même  $(\text{HBNH})_3$ , soit  $2\,530\text{ cm}^{-1}$  (<sup>6</sup>) et  $2\,535\text{ cm}^{-1}$  (<sup>8</sup>) et de celles que nous avons obtenues pour les composés acycliques :  $2\,440\text{ cm}^{-1}$  pour le composé (IV) et  $2\,490\text{ cm}^{-1}$  pour le composé (V).



TABLEAU I.

N°	Formule.	$\nu_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).	$K_{\nu_{\max}}$ ( $l^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).	$C \times 10^2$ ( $\text{mol} \cdot l^{-1}$ ).	$B \times 10^{-4}$ ( $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).
(I).....	$(\text{CH}_3\text{NBH})_3$	2 484	306	8,48	1,48
			294	7,23	1,48
			290	6,02	1,46
			300	5,38	1,47
			Moyenne.....		1,47
(II)....	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBH})_3$	2 485	248	3,68	1,30
			259	2,91	1,33
			250	2,33	1,30
			249	2,14	1,27
			Moyenne.....		1,30
(III)...	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NBH})_3$	2 485	224	3,85	1,36
			227	2,99	1,40
			225	2,34	1,34
			226	1,96	1,36
			Moyenne.....		1,36
(IV)...	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_2\text{B—H}$	2 440	144	6,62	1,53
			147	8,07	1,53
			140	8,92	1,48
			Moyenne.....		1,52
(V)....	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \diagup \end{array} \text{B—H}$	2 490	154	8,14	1,06
			159	8,46	1,11
			162	9,48	1,13
			156	11,39	1,07
			Moyenne.....		1,09

Dans d'autres combinaisons acycliques du même type  $\left[ \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \diagdown \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \diagup \end{array} \right] \text{B—H}$  par exemple ] dont l'étude est en cours, la bande d'absorption  $\nu(\text{B—H})$  semble plus complexe.

*Intensité d'absorption.* — Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I.  $K_{\nu_{\max}}$  désigne la valeur maximale du coefficient d'absorption  $K$ , qu'on peut observer sur les courbes de la figure 1 et qui est défini par

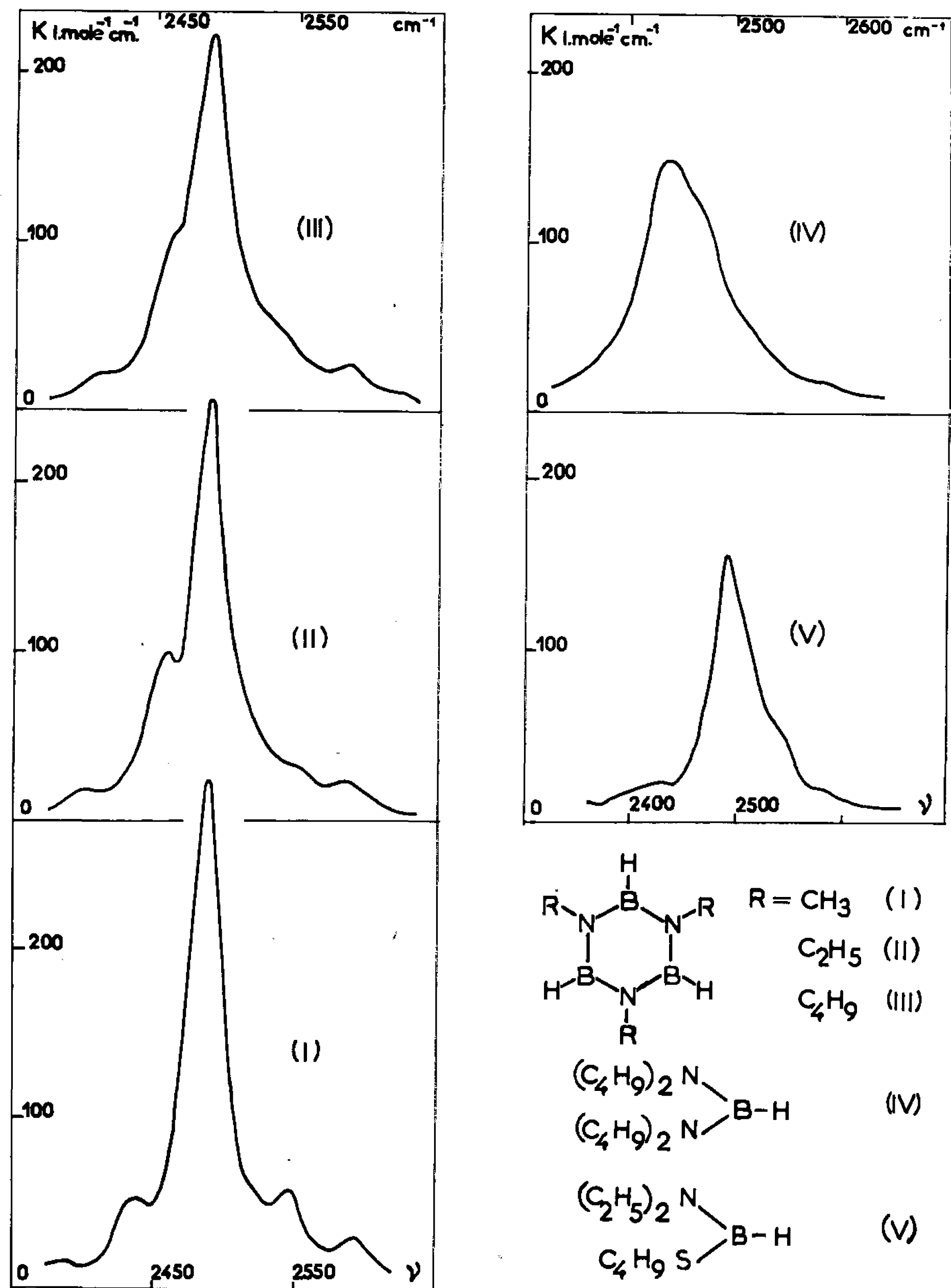
$$K = \frac{1}{Cl} \text{Log} \frac{T_0}{T},$$

où  $l$  est la longueur de la cuve en centimètres,  $C$  la concentration de la solution en moles-litre<sup>-1</sup>,  $T_0$  et  $T$  les intensités apparentes incidente et transmise.

Dans tous les cas, la valeur de  $K$  a été ramenée à une seule liaison  $\text{B—H}$ . L'intensité apparente  $B$  est définie par

$$B = \int_{\nu_1}^{\nu_2} K_{\nu} d\nu,$$





où  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont les limites d'intégration que nous avons fixées arbitrairement à  $100 \text{ cm}^{-1}$  de part et d'autre de la fréquence maximale d'absorption.

L'intensité d'absorption conserve une valeur raisonnablement constante pour les trois borazines envisagés, soit en moyenne :

$$1,38 \pm 0,09 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2};$$

l'écart maximal entre les valeurs moyennes de B ne dépasse pas, en effet, l'écart maximal entre les valeurs obtenues pour les solutions d'un même composé.



Ces résultats méritent d'être rapprochés des valeurs obtenues pour les deux composés acycliques :

$$B \text{ (IV)} = 1,52 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2},$$

$$B \text{ (V)} = 1,09 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Compte tenu de la précision relativement faible des mesures d'intensité, due surtout à la définition arbitraire du domaine d'intégration <sup>(9)</sup>, seul le composé (V) présente une valeur de B notablement différente.

La concordance relative entre les intensités d'absorption des N-alcoylborazines ne doit toutefois pas faire oublier que la structure des « pieds de bande » paraît assez complexe dans le détail.

Dans l'ensemble les valeurs de l'intensité apparente d'absorption du vibreur B—H sont nettement supérieures à celles qu'on obtient (dans des conditions analogues, c'est-à-dire en solution dans CCl<sub>4</sub>) pour les vibreurs O—H, C—H et P—H, mais du même ordre de grandeur que celle relative à Si—H <sup>(10)</sup>.

*Partie expérimentale.* — La synthèse des composés étudiés a été décrite par ailleurs <sup>[(1), (11), (12)]</sup>. L'étude de la fréquence et de l'intensité de la vibration de valence B—H a été réalisée à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle n° 112, simple faisceau, double passage, équipé d'un prisme de FLi.

Les composés ont été examinés en solution dans le tétrachlorure de carbone et les conditions expérimentales de nos mesures (nature du solvant, concentration du soluté, etc.) restant pratiquement constantes, nous pouvons penser que nos résultats sont directement comparables entre eux.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

<sup>(1)</sup> M. PASDELOUP et J.-P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2446.

<sup>(2)</sup> F. CALLAIS, M. PASDELOUP et J.-P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

<sup>(3)</sup> B. M. MIKAILOV et V. A. DOROKHOV, *Zhur. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 3750.

<sup>(4)</sup> R. C. TAYLOR, *Advances Chem. Sc.*, 42, p. 59.

<sup>(5)</sup> L. LYNDS, *J. chem. Phys.*, 42, 3, 1965, p. 1124.

<sup>(6)</sup> W. C. PRICE, R. D. B. FRASER, T. S. ROBINSON et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 131.

<sup>(7)</sup> H. WATANABE, Y. KURODA et M. KUBO, *Spectrochem. Acta.*, 17, 1961, p. 454.

<sup>(8)</sup> B. L. CRAWFORD Jr et J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 223.

<sup>(9)</sup> R. WOLF, *Thèse*, Toulouse, 1964.

<sup>(10)</sup> H. KRIEGSMANN, G. KESSLER et P. REICH, *Z. Chem.*, 1, 1961, p. 346.

<sup>(11)</sup> J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4329.

<sup>(12)</sup> J. P. LAURENT et M. PASDELOUP, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4725.

(Laboratoires de Chimie générale et minérale,  
38, rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne  
et Laboratoire de Chimie-physique II,  
Nouvelle Faculté des Sciences, Toulouse-Rangueil  
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)

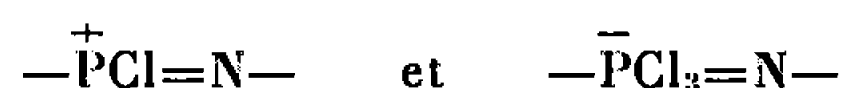


CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Solubilisation, sous l'action de certains réactifs, de la partie insoluble du polychlorophosphazène.* Note (\*) de MM. **RENÉ PORNIN** et **JACQUES PANROD**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation des oligo-chlorocyclophosphazènes donne un polymère en majeure partie insoluble. Nous avons remarqué qu'il pouvait être transformé en une substance soluble de haut poids moléculaire, toujours très riche en chlore et relativement stable, par action de certains diols en milieu chloroformique, ou même, simplement par action du chlore. La détermination des masses moléculaires en poids a été effectuée, sur un échantillon fractionné, par la technique de diffusion de la lumière et la loi viscosimétrique a été établie :

$$[\eta] = 0,174 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,92}.$$

La considération de ces faits nous a conduits à formuler une hypothèse selon laquelle polymérisation et réticulation seraient liées à la formation d'un pourcentage défini de groupes ionisés



Les échantillons de polyphosphazènes que nous avons étudiés ont été préparés à partir d'hexachloro-cyclo-triphosphazatriène purifié (F 114°C). On l'introduit par sublimation sous  $10^{-4}$  mm de mercure dans une ampoule de verre, qui est purgée à l'aide d'azote sec avant d'être scellée. Le produit brut obtenu après chauffage à  $300^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  pendant 8 h, se présente sous l'aspect d'une masse parfaitement incolore, transparente et élastique. Les oligomères sont alors extraits dans un Kumagawa au moyen d'heptane, puis la partie soluble du polymère est éliminée par le chloroforme. Il reste une masse translucide fortement gonflée, représentant environ 80 % en poids du polymère. Ce produit ne se dissout, sans décomposition, dans aucun solvant usuel. On en traite 17 g (0,14 motif élémentaire/gramme), en suspension dans 800 cm<sup>3</sup> de chloroforme, par 6,2 g (0,1 mol) d'éthane diol-1.2. Après 10 h, à la température de  $70^{\circ}$ , l'ensemble est devenu homogène et visqueux. Le polymère est précipité par l'heptane, opération qu'on renouvelle à trois reprises. Il reste finalement une masse élastique blanche. L'analyse élémentaire montre qu'il y a fixation d'une faible proportion de carbone, la teneur en halogène ayant diminué dans la même proportion. Nous avons fractionné ce polymère, suivant le mode opératoire classique, en précipitant par l'heptane sa solution chloroformique à 10 g/l, additionnée de 8 g/l de glycol ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

Des dosages de chlore et de carbone ont été effectués sur les fractions; la viscosité intrinsèque de chacune, ainsi que sa masse moléculaire moyenne en poids, par diffusion de la lumière, ont été déterminées en solution dans le chloroforme ( $dn/dc = 0,123 \pm 0,06$  C. G. S.).

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les résultats obtenus.



TABLEAU I.

	Volumes d'hexane (cm <sup>3</sup> ).	Poids des fractions (g).	Cl (%).	C (%).	$\bar{M}_p$ (10 <sup>-6</sup> ).	$[\eta]$ .
Produit insoluble.....	—	—	61,2	—	—	—
» soluble brut.....	{ —	{ —	(Théorie : 61,2)	—	—	—
	{ —	{ —	55,7	1,98	—	—
N° fract. :						
1.....	870	0,33	29,7	20,14	—	—
2.....	75	3,84	54,9	2,40	1,170	68
3.....	135	5,10	58,1	1,22	1,170	60
4.....	145	2,27	57,3	1,38	0,880	44
5.....	225	1,62	—	—	0,512	26
6.....	3 000	1,11	—	—	0,390	20,5

Des données précédentes, on déduit la loi viscosimétrique

$$[\eta] = 0,174 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,92}.$$

L'action solubilisante de l'éthane diol-1.2 se retrouve avec le propane diol-1.2 et le butane diol-2.3, alors que le pinacol, la pyrocatechine et le cyclohexane diol-1.2 sont sans action. Les monoalcools provoquent une dégradation. Il est clair que les glycols actifs réunissent deux conditions : position relative 1.2 des hydroxyles et faible encombrement des substituants. Parmi les autres réactifs expérimentés, le chlore se comporte de façon analogue au glycol, à condition que l'échantillon de polymère se gonfle suffisamment dans le solvant (8 à 10 fois le volume primitif).

Avant d'indiquer les hypothèses qui rendraient compte des faits qui viennent d'être décrits, il est bon de les rapprocher d'autres que nous avons mis en évidence auparavant. Des cycles se forment facilement sur les atomes de phosphore à partir de chlorure de phosphonitrile trimère et de divers glycols [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Un autre phénomène tout à fait distinct est le ralentissement de la polymérisation du chlorure de phosphonitrile trimère par le chlore, ainsi que le montre l'expérience suivante.

Deux ampoules contenant chacune 15 g d'hexachlorocyclophosphazatriène sont scellées sous un vide de 10<sup>-1</sup> mm de mercure, l'atmosphère résiduelle étant de l'azote purifié pour l'une, et du chlore sec pour l'autre. Après 8 h à 300°C, les ampoules sont ouvertes et les oligomères extraits à l'aide d'heptane, tandis que le polymère soluble est éliminé par le chloroforme.

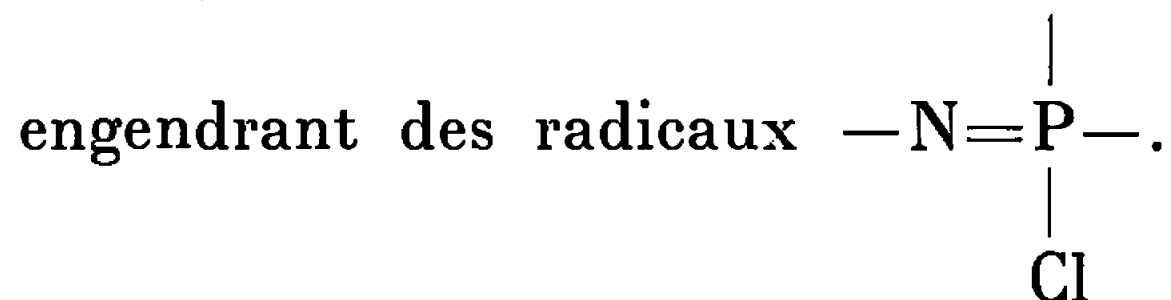
	% soluble dans	
	l'heptane.	le chloroforme.
Ampoule n° 1 (atmosphère d'azote).....	15	13
Ampoule n° 2 (atmosphère de chlore).....	41	14

L'ensemble des faits reportés plus haut amènent l'hypothèse que les macromolécules de chlorure de phosphonitrile présentent des centres actifs, portant un ou deux atomes de chlore labiles. Les liaisons de réticulation résulteraient de l'union de ces sites.



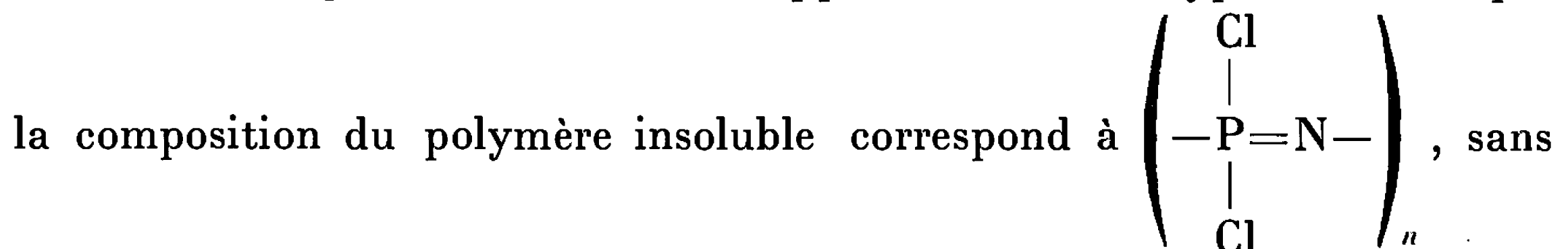
En ce qui concerne la nature précise de ces centres, on aperçoit deux possibilités.

La première est l'arrachement d'atomes de chlore, par effet thermique,

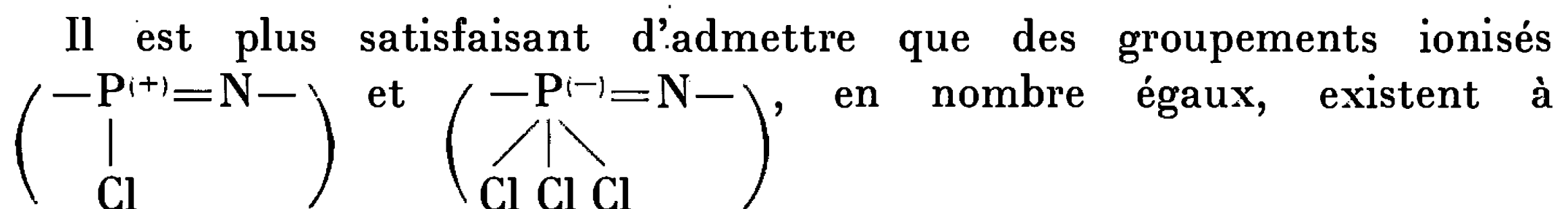


La réticulation serait due à l'établissement de liaisons  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \end{array}$  entre chaînes.

L'un des arguments essentiels s'opposant à cette hypothèse est que



déficit en chlore.



température assez élevée, en équilibre avec les motifs monomères normaux, ils subsisteraient par une sorte de trempe lors du refroidissement, phénomène rappelant la dissociation, à l'état solide, du pentachlorure de phosphore en ions  $(\text{PCl}_4)^{(+)}$  et  $(\text{PCl}_6)^{(-)}$ .

Par ailleurs, on suppose que l'un au moins des groupes ionisés est chimiquement très actif; il réagirait facilement sur les glycols, sans qu'il soit besoin d'ajouter une base. Les glycols encombrés ne peuvent atteindre les sites actifs du produit réticulé, ce qui explique qu'ils soient inopérants.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) J. PARROD et R. PORNIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3022.

(<sup>2</sup>) R. PORNIN et J. PARROD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1198.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,  
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE THÉORIQUE. — *Orbitales moléculaires autocohérentes de la molécule BN*. Note (\*) de MM. **ROLAND LEFEBVRE** et **CARL MOSER**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les orbitales autocohérentes de la molécule BN dans son plus bas état à couches complètes  $^1\Sigma^+$  ont été calculées dans une base minimale et dans une base de 14 orbitales  $\sigma$  et 6 orbitales  $\pi$ . Bien que menés à l'aide d'une méthode itérative du premier ordre, les calculs ont convergé sans difficulté.

Masse et Barlöcher [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] ont donné comme exemples de molécules pour lesquelles les méthodes itératives usuelles de calcul des orbitales moléculaires autocohérentes ne convergent pas, les plus bas états à couches complètes  $^1\Sigma^+$  des molécules BeO et BN. Dans les termes mêmes de ces auteurs [sommaire de la référence (<sup>2</sup>)] « the self consistent wave function of BN, as those of BeO, could not possibly be computed with the usual SCF Roothaan's iterative procedure, because the calculation failed to converge in this case ». Depuis ce travail Yoshimine (<sup>3</sup>) a publié les résultats d'un calcul sur BeO obtenu par un procédé dit du premier ordre. Nous rapportons ici les résultats de calculs semblables effectués sur BN par un tel procédé (<sup>4</sup>). Plusieurs essais ont été effectués, en partant de matrices densité très différentes, et dans tous les cas il y a eu convergence vers les solutions autocohérentes. Deux bases ont été utilisées : *a.* une base minimale identique à celle de (<sup>2</sup>). Dans ce cas les résultats sont si peu différents numériquement de ceux de (<sup>2</sup>) qu'il est inutile d'en donner le détail; *b.* une base suffisamment étendue (14 orbitales  $\sigma$  et 6 orbitales  $\pi$ ) pour qu'on puisse considérer les orbitales autocohérentes comme de très bonnes approximations des orbitales Hartree-Fock de la molécule. Les orbitales atomiques sont des orbitales de Slater, avec les exposants donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Exposants des orbitales de Slater.

N.				B.			
1 $s'_1$ . . . .	4,346 81	2 $p\sigma_2$ . . .	2,064 11	1 $s_1$ . . . .	6,212 92	2 $p\sigma'_2$ . . .	3,336 78
1 $s'_2$ . . . .	7,106 45	3 $d\sigma$ . . .	1,777	1 $s_2$ . . . .	9,368 27	3 $d\sigma'$ . . .	1,935
2 $s'_1$ . . . .	0,969 34	2 $p\pi_1$ . . .	0,965 30	2 $s_1$ . . . .	1,467 86	2 $p\pi'_1$ . . .	1,528 53
2 $s'_2$ . . . .	1,426 71	2 $p\pi_2$ . . .	2,064 11	2 $s_2$ . . . .	2,246 42	2 $p\pi'_2$ . . .	3,336 78
2 $p\sigma'_1$ . . .	0,965 30	3 $d\pi$ . . .	1,175	2 $p\sigma_1$ . . .	1,528 53	3 $d\pi'$ . . .	2,437

TABLEAU II.

Éléments diagonaux de l'opérateur autocohérent.

$\varepsilon\sigma_1$ . . .	—19,602 97	$\varepsilon\sigma_6$ . . . .	0,304 54	$\varepsilon\sigma_{11}$ . . .	2,090 79	$\varepsilon\pi_2$ . . .	0,146 65
$\varepsilon\sigma_2$ . . .	—0,773 00	$\varepsilon\sigma_7$ . . . .	0,458 10	$\varepsilon\sigma_{12}$ . . .	4,060 19	$\varepsilon\pi_3$ . . .	0,668 19
$\varepsilon\sigma_3$ . . .	—0,107 86	$\varepsilon\sigma_8$ . . . .	0,934 03	$\varepsilon\sigma_{13}$ . . .	19,949 72	$\varepsilon\pi_4$ . . .	0,839 25
$\varepsilon\sigma_4$ . . .	—0,501 74	$\varepsilon\sigma_9$ . . . .	1,308 47	$\varepsilon\sigma_{14}$ . . .	37,699 10	$\varepsilon\pi_5$ . . .	2,076 32
$\varepsilon\sigma_5$ . . .	—0,109 83	$\varepsilon\sigma_{10}$ . . .	1,648 81	$\varepsilon\pi_1$ . . . .	—0,424 04	$\varepsilon\pi_6$ . . .	2,935 62



TABLEAU III.

*Coefficients des orbitales autocohérentes de type  $\sigma$ .*

	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$	$\sigma_6$	$\sigma_7$
1 $s_1$ . . . . .	0,859 05	—0,000 66	—0,257 53	0,112 09	0,018 55	0,028 44	0,006 20
1 $s_2$ . . . . .	0,147 89	—0,000 06	—0,020 84	—0,005 61	—0,005 77	0,037 85	0,020 11
1 $s'_1$ . . . . .	—0,000 11	0,881 99	—0,149 11	—0,194 96	—0,058 11	0,254 37	—0,269 74
1 $s'_2$ . . . . .	0,000 04	0,126 63	0,007 55	—0,011 91	—0,005 75	—0,062 34	—0,05 053
2 $s_1$ . . . . .	—0,001 39	0,006 60	0,244 76	—0,276 77	0,124 84	—1,612 58	—1,149 38
2 $s_2$ . . . . .	0,002 82	—0,000 01	0,591 38	—0,302 98	—0,057 54	—0,004 66	—0,135 46
2 $s'_1$ . . . . .	0,000 11	—0,000 31	—0,061 90	0,019 54	0,568 86	2,614 80	—1,077 68
2 $s'_2$ . . . . .	0,001 11	—0,003 87	0,287 61	0,536 49	0,133 68	—1,331 65	2,332 79
2 $p\sigma_1$ . . . . .	—0,001 11	0,006 53	0,134 11	0,494 42	—0,374 93	—0,409 43	—0,779 57
2 $p\sigma_2$ . . . . .	0,001 88	—0,001 22	0,051 29	0,169 77	—0,118 49	0,076 69	—0,032 29
2 $p\sigma'_1$ . . . . .	0,000 52	0,000 37	0,024 28	—0,088 21	—0,467 92	1,487 00	1,556 37
2 $p\sigma'_2$ . . . . .	0,000 19	—0,006 45	0,124 65	0,073 72	—0,187 22	—0,177 59	—0,616 95
3 $d\sigma'$ . . . . .	—0,000 07	0,002 71	0,037 59	0,034 57	—0,017 83	—0,061 98	—0,114 48
3 $d\sigma$ . . . . .	0,000 13	—0,000 99	0,021 26	0,006 72	0,012 19	0,050 87	0,030 22
	$\sigma_8$	$\sigma_9$	$\sigma_{10}$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{12}$	$\sigma_{13}$	$\sigma_{14}$
1 $s_1$ . . . . .	0,103 14	—0,505 40	—0,485 31	—0,095 76	0,441 47	—0,057 69	—3,775 71
1 $s_2$ . . . . .	—0,025 37	0,156 88	0,165 43	—0,055 76	—0,155 41	0,023 61	3,570 03
1 $s'_1$ . . . . .	—0,107 49	0,101 27	0,081 83	—0,023 03	—0,125 93	—2,791 80	0,067 98
1 $s'_2$ . . . . .	—0,011 01	—0,015 43	—0,042 56	0,001 52	0,025 30	2,793 32	—0,018 56
2 $s_1$ . . . . .	0,899 69	—3,097 05	—4,793 56	—2,348 78	5,624 33	—0,945 58	—2,555 07
2 $s_2$ . . . . .	—0,151 31	2,579 09	1,852 86	—0,004 76	—2,025 82	0,140 72	1,998 67
2 $s'_1$ . . . . .	—0,525 32	0,807 44	2,329 79	0,188 89	—0,469 16	—0,583 82	0,713 90
2 $s'_2$ . . . . .	—0,034 81	0,045 66	0,105 94	1,852 66	—3,563 20	1,688 64	0,354 48
2 $p\sigma_1$ . . . . .	0,027 12	0,075 13	—1,198 87	—0,939 23	3,635 26	—0,595 07	—0,635 89
2 $p\sigma_2$ . . . . .	—0,229 58	—0,336 34	0,329 30	—0,485 52	—1,779 26	0,162 80	0,248 27
2 $p\sigma'_1$ . . . . .	—1,036 15	0,636 81	2,493 91	1,022 22	—1,804 22	0,477 33	0,761 33
2 $p\sigma'_2$ . . . . .	0,905 25	—0,267 12	—0,645 05	0,793 78	—0,920 80	0,099 38	—0,095 30
3 $d\sigma'$ . . . . .	0,484 37	—0,299 63	0,573 75	—0,723 95	1,115 53	—0,113 60	—0,111 86
3 $d\sigma$ . . . . .	—0,629 49	—0,380 97	1,033 95	1,121 52	—0,633 72	0,227 89	0,128 42

TABLEAU IV.

*Coefficients des orbitales auto-cohérentes de type  $\pi$ .*

	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi_3$	$\pi_4$	$\pi_5$	$\pi_6$
2 $p\pi_1$ . . . . .	0,542 62	0,186 78	0,354 52	0,184 08	0,039 90	0,051 28
2 $p\pi_2$ . . . . .	—0,492 74	—0,131 98	0,805 81	0,071 87	0,021 02	—0,316 39
2 $p\pi'_1$ . . . . .	—0,920 97	—0,055 71	0,416 66	0,140 33	—0,014 67	1,192 81
2 $p\pi'_2$ . . . . .	0,210 19	—0,017 80	—1,235 53	1,355 61	0,146 93	—0,241 52
3 $d\pi$ . . . . .	0,484 26	0,637 78	0,163 21	—0,393 40	0,893 45	—0,053 57
3 $d\pi'$ . . . . .	—1,810 75	1,440 97	0,742 57	0,003 07	—0,660 27	0,717 97

Les éléments diagonaux des matrices de l'opérateur autocohérent sont donnés dans le tableau II. Les coefficients des orbitales autocohérentes sont rassemblés dans les tableaux III et IV. Le plus grand élément non diagonal de l'opérateur autocohérent vaut  $2 \cdot 10^{-3}$ .



Ces calculs ne permettent pas d'affirmer qu'il ne se présente jamais de difficultés de convergence en utilisant des procédés itératifs du premier ordre, mais on peut conclure que ni BeO ni BN dans leurs états  $^1\Sigma^+$  ne constituent de tels exemples.

(\*) Séance du 14 février 1966.

(<sup>1</sup>) M. BARLÖCHER, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 2920.

(<sup>2</sup>) J. L. MASSE et M. BARLÖCHER, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1964, p. 314.

(<sup>3</sup>) M. YOSHIMINE, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2970.

(<sup>4</sup>) Les calculs ont été effectués, comme ceux de Yoshimine (<sup>3</sup>), à l'aide du programme de R. K. Nesbet (cf. *Rev. Mod. Phys.*, 35, 1963, p. 552). Ce programme, mis à notre disposition par son auteur utilise une méthode itérative du premier ordre, avec une extrapolation du type d'Aitken.

(Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,  
23, rue du Maroc, Paris, 19<sup>e</sup>.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détection galvanique sélective de l'acide fluorhydrique et de ses sels*. Note (\*) de M. ALAIN BERTON, transmise par M. René Fabre.

Dans la série des piles galvaniques sensibles spécifiquement à des traces de gaz et de vapeurs <sup>(1)</sup> et également de liquides et de solides <sup>(2)</sup>, nous avons mis au point un système électrochimique réagissant sélectivement à l'acide fluorhydrique et à ses sels.

Il est constitué par une électrode en silicium très pur (99,999 %) en contact simultané avec l'échantillon et une mince couche d'eau distillée, l'autre électrode, de référence, étant en platine.

Différentes formes de l'électrode active peuvent être imaginées (tube, barres en silicium fritté, etc.). Nous avons, dans le cas des vapeurs à déceler, utilisé la plus simple : une petite barre de 30 mm de long, 3 mm de large et 1 mm d'épaisseur se trouvant à moitié engagée dans un tube-laveur en matière plastique plongeant dans de l'eau distillée. La barre est retenue par un fil conducteur en platine.

Dans le cas des liquides, l'électrolyte coule le long de la barre de silicium et l'échantillon est mis en contact avec cette dernière. On peut également employer une électrode horizontale sur laquelle on dépose le produit analysé en très minime quantité, soit à l'état liquide, soit même à l'état pulvérulent. C'est ainsi qu'on procède pour les sols insolubles. Après l'essai, l'électrode est lavée avec l'électrolyte, qui est, dans ce cas, de l'acide sulfurique concentré ( $d = 1,83$ ).

La pile à tube-laveur, reliée à un galvanomètre très sensible ( $10^{-9}$  A), de résistance relativement faible (400 à 1000  $\Omega$ ), permet de déceler moins de  $1 \cdot 10^{-6}$  d'acide fluorhydrique gazeux dans l'air, et cela sans amplification. Rappelons que les limites admissibles, du point de vue toxicologique, sont de  $3 \cdot 10^{-6}$  (U. S. A.) et  $0,7 \cdot 10^{-6}$  (U. R. S. S.). Tous les autres acides ou anhydrides de la Chimie minérale sont sans action, ainsi que les vapeurs organiques acides ou neutres. Il n'en est pas de même pour les composés basiques, plus particulièrement l'ammoniac et l'hydrazine.

Dans le cas des fluorures à l'état solide, l'eau distillée est remplacée par de l'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, les autres halogénures ne réagissent pas, sauf les iodures.

Enfin, dans le cadre des détecteurs électrochimiques spécifiques, nous devons rappeler ici que, dès 1955, Baker et Morrison proposaient <sup>(3)</sup>, pour doser des traces de fluorures, le système galvanique suivant : anode d'aluminium-acide acétique dilué-platine. La dépolarisation de l'aluminium par l'ion fluor produit un courant.

Sur ce principe ont été mis au point des analyseurs en continu d'acide fluorhydrique et de fluorures gazeux rencontrés dans les ambiances industrielles <sup>(4)</sup>, malheureusement l'ion chlore interfère, ce qui n'a pas lieu



en utilisant le silicium à l'état de très grande pureté. En effet, des traces croissantes d'impuretés, principalement le fer, se trouvant dans le silicium, rendent la pile de plus en plus sensible à l'acide chlorhydrique. Il serait ainsi possible de vérifier la pureté d'un échantillon de cet élément en mesurant la tension électrochimique en présence d'acide chlorhydrique.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. BERTON, *Chimie analytique*, 41, 1959, p. 357; 45, 1963, p. 585; 47, 1965, p. 502.

(<sup>2</sup>) A. BERTON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 215.

(<sup>3</sup>) B. B. BAKER et J. D. MORRISON, *Analytical Chemistry*, 27, 1955, p. 1306; voir également I.M. KOLTHOFF, E. J. MEEHAN et C. J. SAMBUCETTI, *Anal. Chim. Acta.*, 22, n° 4, 1960, p. 351.

(<sup>4</sup>) O. H. HOWARD et C. W. WEBER, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 23, n° 1, 1962, p. 48.

(24, rue de Sèvres, Ville-d'Avray, Hauts-de-Seine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature de la liaison métal-métal dans certains dérivés du fer carbonyle.* Note (\*) de MM. OLIVIER KAHN et MICHAËL BIGORGNE, présentée par M. Georges Chaudron.

Un complexe, dérivé du fer carbonyle, contenant des liaisons Fe—Ge, a pour la première fois été préparé. Son spectre infrarouge est comparé à ceux des complexes similaires contenant des liaisons Fe—Pb et Fe—Sn. Une étude vibrationnelle entre 400 et 650  $\text{cm}^{-1}$  des composés mono- et dinucléaires contenant des liaisons fer-métal a été faite et a conduit à l'attribution d'un grand nombre de bandes. L'étude de la substitution de ligands CO dans les complexes dinucléaires par des ligands phosphine et phosphite contribue à préciser la nature de la liaison fer-métal.

PRÉPARATION ET ÉTUDE VIBRATIONNELLE DE  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{GeR}_2]_2$ . — Par action de  $\text{Cl}_2\text{GeR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$  et  $\text{R} = \text{Et}$ ) sur  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Na}_2$ , nous avons obtenu les complexes  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{GeR}_2]_2$ .

Analyse :  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , calculé %, C 32,18; H 3,37; trouvé %, C 32,63; H 3,80.

Dans le tableau I nous donnons les fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations C—O de ce nouveau complexe en solution dans le cétane (*n*-hexadécane) et les comparons à celles que nous avons obtenues avec les composés du même type où Ge est remplacé par Sn ou Pb (1).

TABLEAU I.

	$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PbEt}_2]_2$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SnEt}_2]_2$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{GeR}_2]_2$	
			R = Et.	R = Me.
$\text{B}_{2u}(\text{ax.})$ .....	2 030,6	2 041,2	2 050,1	2 053,0
$\text{B}_{3u}(\text{éq.})$ .....	1 984,8	1 993,6	1 997,7	2 000,4
$\text{B}_{1u}(\text{ax.})$ .....	1 975,5	1 981,8	1 996,1	
$\text{B}_{2u}(\text{éq.})$ .....	1 962,5	1 969,5	1 982,5	1 987,0

Les électronégativités de ces trois éléments dans l'échelle de Pauling sont égales : 1,8, elles ne peuvent donc rendre compte de l'importance des variations des fréquences C—O. Sans doute les facteurs géométrie et électronégativités effectives contribuent à ces variations.

ÉTUDE DU DOMAINE DES FRÉQUENCES MOYENNES : 400-650  $\text{cm}^{-1}$ . — Dans les tableaux II et III sont données les fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) de vibration des complexes  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  et  $\text{CH}_3$ ) et  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{M}'\text{Et}_2]_2$  ( $\text{M}' = \text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  et  $\text{Ge}$ ) dans la région 400-650  $\text{cm}^{-1}$ , qui couvre les vibrations de déformation Fe—C—O et d'extension M'—C et Fe—C.

*Domaine Fe—C—O.* — Les attributions des deux bandes les plus intenses ont été faites par comparaison avec le spectre (2) de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , dont les bandes fortes  $\text{E}'$  et  $\text{A}_2''$  correspondent respectivement aux bandes  $\text{B}_1$  et  $\text{B}_2$  dans le groupe  $\mathcal{C}_{2v}$ , et  $\text{B}_{3u}$  et  $\text{B}_{1u}$  dans le groupe  $\mathcal{O}_{2h}$ .

*Domaine M'—C.* — Dans tous les cas, les fréquences obtenues sont voisines de celles des composés  $\text{HgR}_2$  et  $\text{M}'\text{R}_4$ . Nous avons supposé que, comme dans ces composés, la vibration symétrique est celle de plus basse fréquence.



TABLEAU II.

		$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2$		$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgMe})_2$		$\text{Fe}(\text{CO})_5$	
		—		—		—	
		KBr.		Cétane.	KBr.	Cétane.	
Fe—C—O.	B <sub>1</sub> (éq.).....	620 TF	619 TF	618 TF	642 TF	E'	
	B <sub>2</sub> (éq.).....	601 TF	610 TF	594 TF	616 F	A <sub>2</sub> '	
		—	595 f	—	—		
		—	570 f	—	—		
		549 fm	532 fm	539 m	552 f	E'	
M'—C.		508 m	496 m	495 m	—		
	B <sub>1</sub> .....	—	526 f	529 m	—		
Fe—C.	A <sub>1</sub> .....	—	—	516 f	—		
	B <sub>2</sub> (ax.).....	470 f	483 fm	478 fm	474 F	A <sub>2</sub> '	
	B <sub>1</sub> (éq.).....	430 m	438 m	439 m	430 m	E'	
	A <sub>1</sub> (éq.).....	423 (°)	428 f	—	415 (°)	A <sub>1</sub> '	
	A <sub>1</sub> (ax.).....	386 (°)	—	—	377 (°)	A <sub>1</sub> '	

TF, très fort; F, fort; m, moyen; fm, faible-moyen; f, faible.

TABLEAU III.

		$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PbEt}_2]_2$		$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SnEt}_2]_2$		$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{GeR}_2]_2$		
		—		—		R = Et.		R = Me.
		Cétane.	KBr.	Cétane.	KBr.	Cétane.	KBr.	KBr.
Fe—C—O.	B <sub>3u</sub> (éq.).....	608 TF	610 TF	618 TF	620 TF	624 TF	630 TF	620 TF
	B <sub>1u</sub> (éq.).....	602 TF	588 TF	612 TF	596 TF	615 TF	602 TF	600 TF
		568 f	568 f	576 f	575 f	585 f	—	—
		536 fm	534 fm	550 fm	546 fm	558 m	558 m	554 m
		509 fm	509 fm	516 m	518 m	524 m	525 m	514 f
M'—C.	B <sub>1u</sub> .....	—	—	—	—	605 fm	619 fm	628 f
	B <sub>3u</sub> .....	430 m	—	481 m	485 m	545 m	543 m	—
Fe—C.	B <sub>1u</sub> .....	475 fm	470 f	491 m	494 m	476 m	480 f	470 m
	B <sub>2u</sub> (éq.).....	442 f	444 f	468 f	—	476 m	466 m	460 fm
	B <sub>3u</sub> .....	430 m	429 m	436 m	436 m	435 m	435 m	430 m
	B <sub>2u</sub> (ax.).....	—	—	—	—	—	—	—

TABLEAU IV.

Complexe.	Espèce de symétrie.	Vibrations M—C et C—O actives en infrarouge.	Vibrations M—C—O actives en infrarouge.	Vibrations M'—C actives en infrarouge.
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgR})_2$ ..	$C_{2v}$	$2A_1 + B_1 + B_2$	$2A_1 + 2B_1 + 2B_2$	$A_1 + B_1$
$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{M}'\text{R}_2]_2$ ..	$D_{2h}$	$B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}$	$2A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$	$B_{1u} + B_{3u}$

*Domaine Fe—C.* — La comparaison des spectres de  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgMe})_2$  d'une part et de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{GeMe}_2]_2$  et  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{GeEt}_2]_2$  d'autre part montre que l'augmentation de l'électronégativité du radical lié à M' tend à élever les fréquences C—O et à abaisser les fréquences Fe—C; par contre, le remplacement de M' (à R constant) semble avoir des effets de même sens sur les fréquences C—O et Fe—C, effets qui pourraient être dus à une modification de la géométrie de la molécule.



SUBSTITUTION DE CO PAR  $\text{PR}_3$  ET  $\text{P(OMe)}_3$  SUR LES COMPLEXES DINUCLÉAIRES. — L'action des ligands phosphine et phosphite sur  $[\text{Fe(CO)}_4\text{M}'\text{R}_2]_2$  donne d'abord un composé monosubstitué  $(\text{CO})_4\text{Fe(M}'\text{R}_2)_2\text{Fe(CO)}_3\text{L}$  puis un composé disubstitué  $[\text{Fe(CO)}_3\text{LM}'\text{R}_2]_2$ .

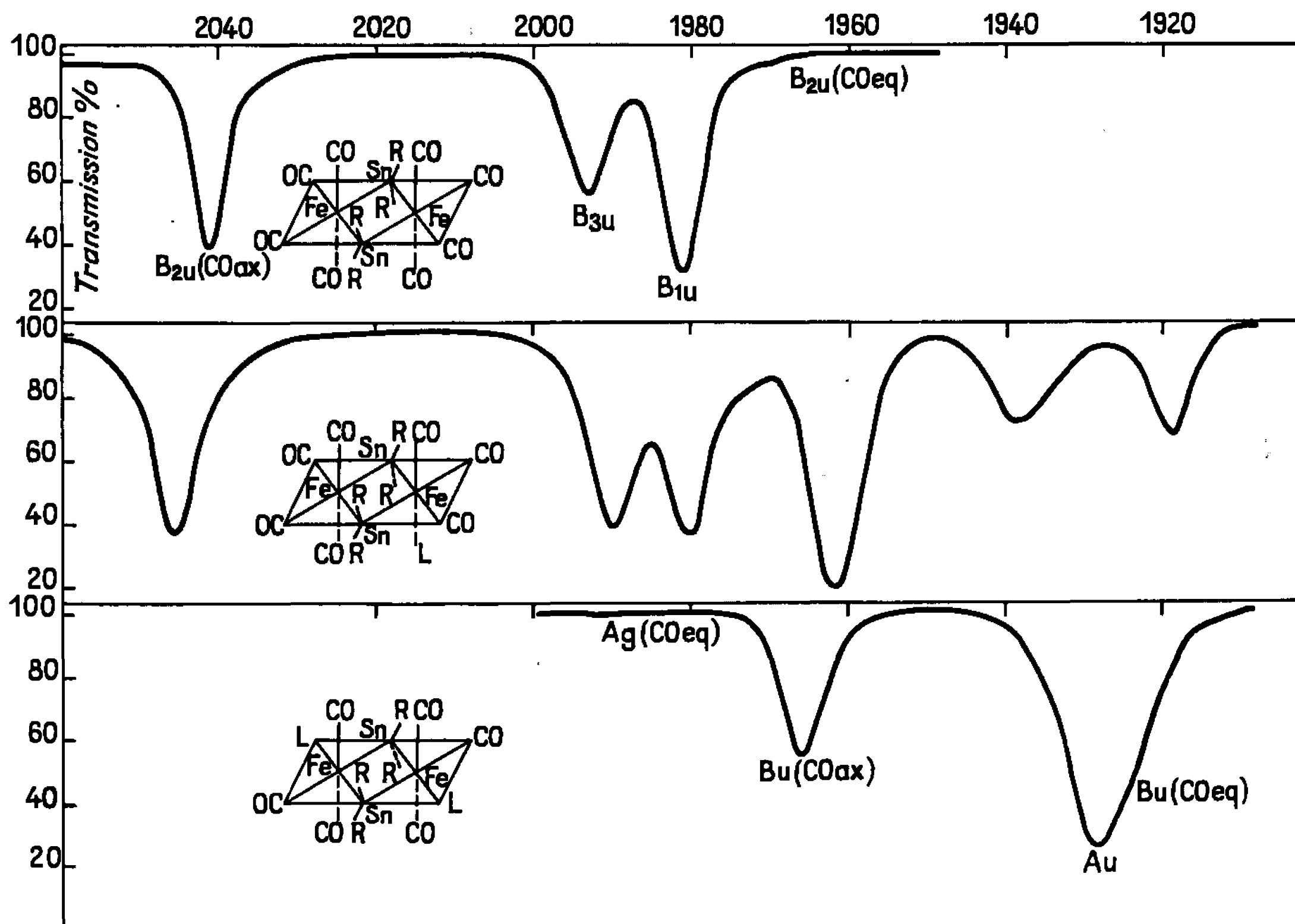
Analyse :  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Fe(CO)}_3$ , calculé %, C 39,06; H 5,76; P 3,47; trouvé %, C 38,01; H 5,20; P 3,48.

$[\text{Fe(CO)}_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ , calculé %, C 51,59; H 6,78; P 6,31; trouvé %, C 51,80; H 6,83; P 6,32.

Les fréquences des vibrations d'extension C—O sont rassemblées dans le tableau V. Dans la figure sont comparés les spectres du composé de départ, du mono et du disubstitué ( $\text{L} = \text{PEt}_3$ ). Cette comparaison montre clairement que la substitution d'un seul CO sur un Fe ne modifie à peu

TABLEAU V.

$(\text{CO})_4\text{Fe(M}'\text{R}_2)_2\text{LFe(CO)}_3$					$[\text{Fe(CO)}_3\text{LSnBu}_2]_2$	
$\text{M}' = \text{Pb}$ et $\text{R} = \text{Et}$ .		$\text{M}' = \text{Sn}$ et $\text{R} = \text{Bu}$ .			$\text{L} = \text{PEt}_3$	
$\text{L} = \text{PEt}_3$	$\text{L} = \text{P(OMe)}_3$	$\text{L} = \text{P}\Phi_3$	$\text{L} = \text{PEt}_3$			
2 039,0	2 046,5	2 046,1	2 045,7		—	
1 983,1	2 000,4	1 991,2	1 990,3		1 990,5	$\text{A}_g$ (éq.)
1 972,3	1 982,0	1 982,3	1 981,3		—	
—	—	1 975,2	1 974,3		—	
1 956,8	1 966,0	1 963,3	1 962,5		1 966,3	$\text{B}_u$ (ax.)
1 937,0	1 951,4	1 940,2	1 939,4		1 928,4	$\text{A}_u$
1 919,5	1 931,0	1 922,1	1 920,2		1 923,5	$\text{B}_u$ (éq.)





près pas les fréquences des vibrations des CO coordonnés à l'autre Fe. Nous pouvons alors proposer les structures des mono- et disubstitués (*fig.*). La région des spectres entre 1970 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  est très similaire à un spectre de  $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{L}'$  où les CO seraient en position *cis* pour le mono-substitué et en position *trans* pour le disubstitué (symétrie  $\text{C}_{2h}$ ). Dans cette hypothèse, l'attribution des bandes du disubstitué a été déduite de celle de  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$  (\*).

Les deux groupes  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ — des composés dinucléaires se conduisent en ce qui concerne les transferts électroniques, à peu près indépendamment l'un de l'autre. L'apport de charge créé par la substitution d'un CO par un L se répartit presque uniquement sur les trois CO restants. *La liaison Fe—M', en compétition avec les liaisons Fe—CO, est beaucoup moins conductrice que ces dernières.* Cela confirme la nature essentiellement covalente de la liaison  $\text{M—M'}$  où les deux atomes métalliques forment à partir d'une orbitale  $(d^2sp^3)^1$  de M et d'une orbitale  $(sp^3)^1$  de M' une orbitale moléculaire de liaison  $\sigma$ .

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) O. KAHN et M. BIGORGNE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2483.

(<sup>2</sup>) W. F. EDGELL, W. E. WILSON et R. SUMMITT, *Spectroch. Acta.*, 19, 1963, p. 863.

(<sup>3</sup>) D. M. ADAMS, R. I. COOK et R. D. W. KEMMITT, *Nature*, 205, 1965, p. 589.

(<sup>4</sup>) R. POILBLANC et M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 93.

(Laboratoire de Chimie minérale  
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Production de chlore par action de l'oxygène sur les chlorures alcalins, en présence de kaolinite calcinée.* Note (\*) de MM. FÉLIX THOMBE, MARC FOËX et PHILIPPE COURTY, présentée par M. Georges Chaudron.

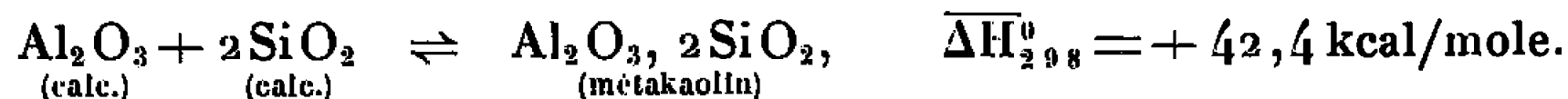
L'action de l'oxygène sur les chlorures alcalins en présence de kaolinite calcinée a permis de définir des conditions opératoires conduisant à l'obtention de chlore avec des rendements élevés. La température de calcination préalable de la kaolinite et la température à laquelle est effectuée la réaction d'oxydation elle-même ont l'une et l'autre une influence sur le rendement de l'opération.

L'action de l'oxygène sur les chlorures alcalins, en présence d'oxydes ou de composés divers susceptibles de donner une combinaison chimique stable avec l'oxyde alcalin formé et de favoriser ainsi la production de chlore, a déjà fait l'objet de divers travaux.

Nous citerons ceux de Schulze <sup>(1)</sup> (action des anhydrides d'acides,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ), ceux de Gorjeu <sup>(2)</sup> et ceux de Sandeval <sup>(3)</sup>.

Dans les travaux récents, il convient de souligner particulièrement l'usage du métaphosphate de sodium <sup>(4)</sup>.

Une étude thermodynamique préliminaire nous a montré que les réactions d'oxydation des chlorures sont possibles à haute température en présence de silice, d'alumine et bien plus encore en présence de combinaisons de ces deux oxydes. Parmi ces combinaisons, les produits de calcination de la kaolinite, et particulièrement le métakaolin, doivent donner lieu à des réactions faciles en raison de leur chaleur de formation élevée :



A la suite de ces calculs, nous avons entrepris l'étude expérimentale de l'action de l'oxygène sur les chlorures alcalins en présence de kaolinite déshydratée. L'influence de deux facteurs a été particulièrement étudiée :

- 1° la température de calcination préalable de la kaolinite;
- 2° la température de la réaction d'oxydation elle-même.

TABLEAU I.

Température de réaction (°C).	A. Na Cl volatilisé (%).	B. Na Cl fixé (%).	C. Na Cl décomposé (%).	D. Rendement en chlore calculé par rapport au chlore total de B + C (%).
700.....	4,4	68,1	27,5	29
750.....	6	53	41	43,5
800.....	14	28,5	57,5	67
850.....	12	7	81	92
900.....	21	10,5	68,5	87
950.....	28	12,5	59,5	82,5
1000.....	32,5	13,5	54	80
1100.....	43,5	13	43,5	77
1200.....	45,5	13,5	41	75



Rappelons que la kaolinite, silicate d'aluminium hydraté de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , perd la plus grande partie de son eau de cristallisation entre 500 et 550°C, et se transforme en métakaolin avec un effet endothermique. Le métakaolin, déshydraté totalement à 750°C, subit deux réactions exothermiques, l'une à 925°C, l'autre à 1050-1100°C, et donne une phase de type mullite, accompagnée de cristobalite; la cristallisation de ces deux composés s'améliore progressivement entre 1200 et 1400°C.

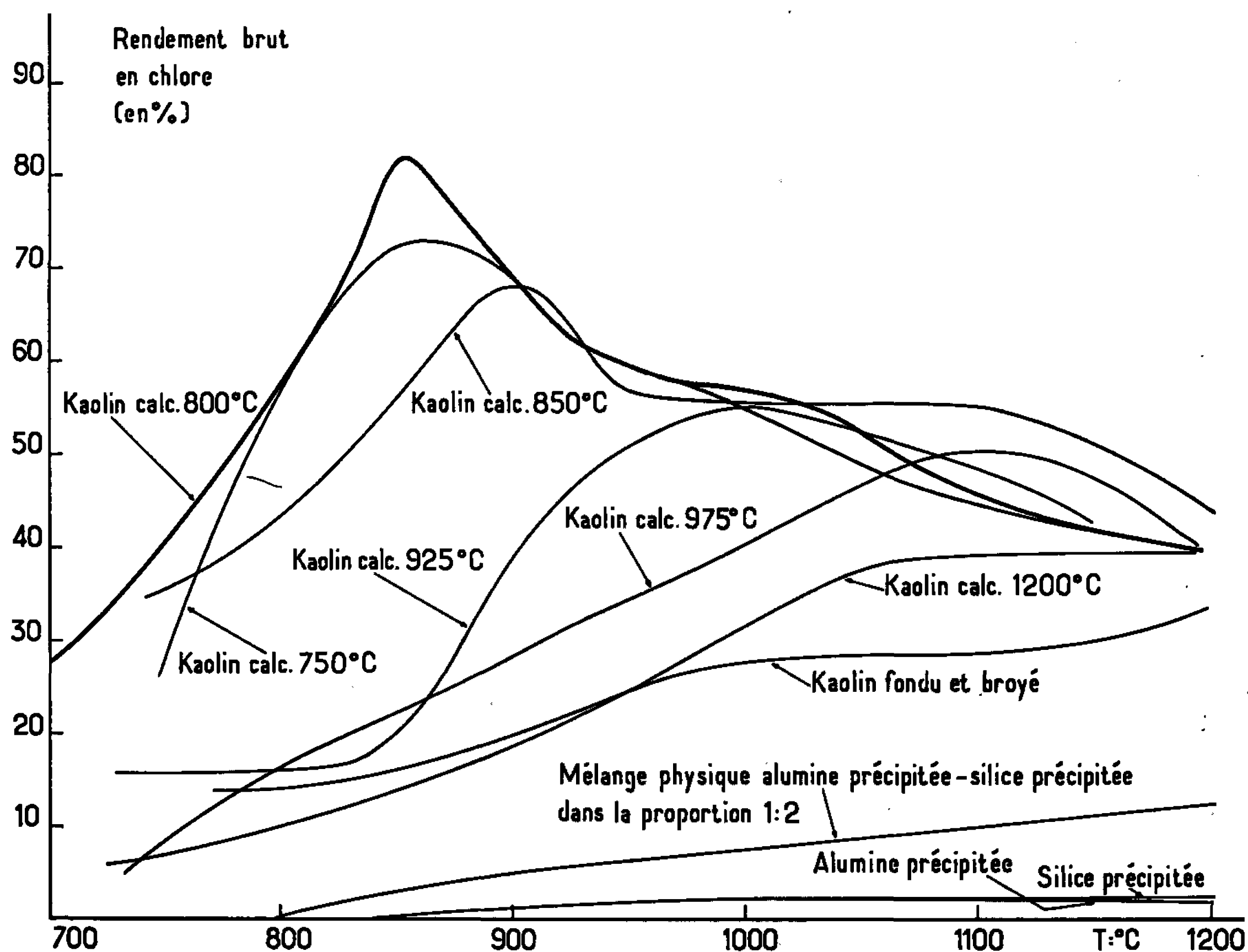


Fig. 1.

Nos essais sont effectués dans les conditions suivantes : on réalise un mélange équimoléculaire de chlorure alcalin et de kaolinite calcinée (exprimée en  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ). Environ 2 g de ce mélange sont placés dans une nacelle d'alumine et chauffés en atmosphère d'oxygène dans un four tubulaire en silice. Chaque opération dure environ 90 mn, le titre en chlore du gaz dégagé étant à la fin négligeable.

La figure 1, relative à l'oxydation du chlorure de sodium, donne les rendements bruts en chlore (chlore dégagé par rapport au chlore total contenu dans le chlorure de sodium) en fonction de la température de traitement et pour des kaolinites calcinées à diverses températures. Pour une température opératoire de 850°C, en présence de kaolinite calcinée à 800°C, le rendement en chlore dépasse 80 %. Sur la même figure sont



également représentés les rendements en chlore, bien plus faibles, qui sont obtenus en présence de silice, d'alumine ou du mélange physique de ces deux oxydes dans la proportion  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ .

Il faut remarquer que les rendements en chlore indiqués sur la figure 1 sont des rendements bruts. Si l'on soustrait du bilan réactionnel la fraction de chlorure de sodium, croissante avec la température, qui est volatilisée hors de la nacelle, on obtient des rendements encore plus élevés (tableau I).

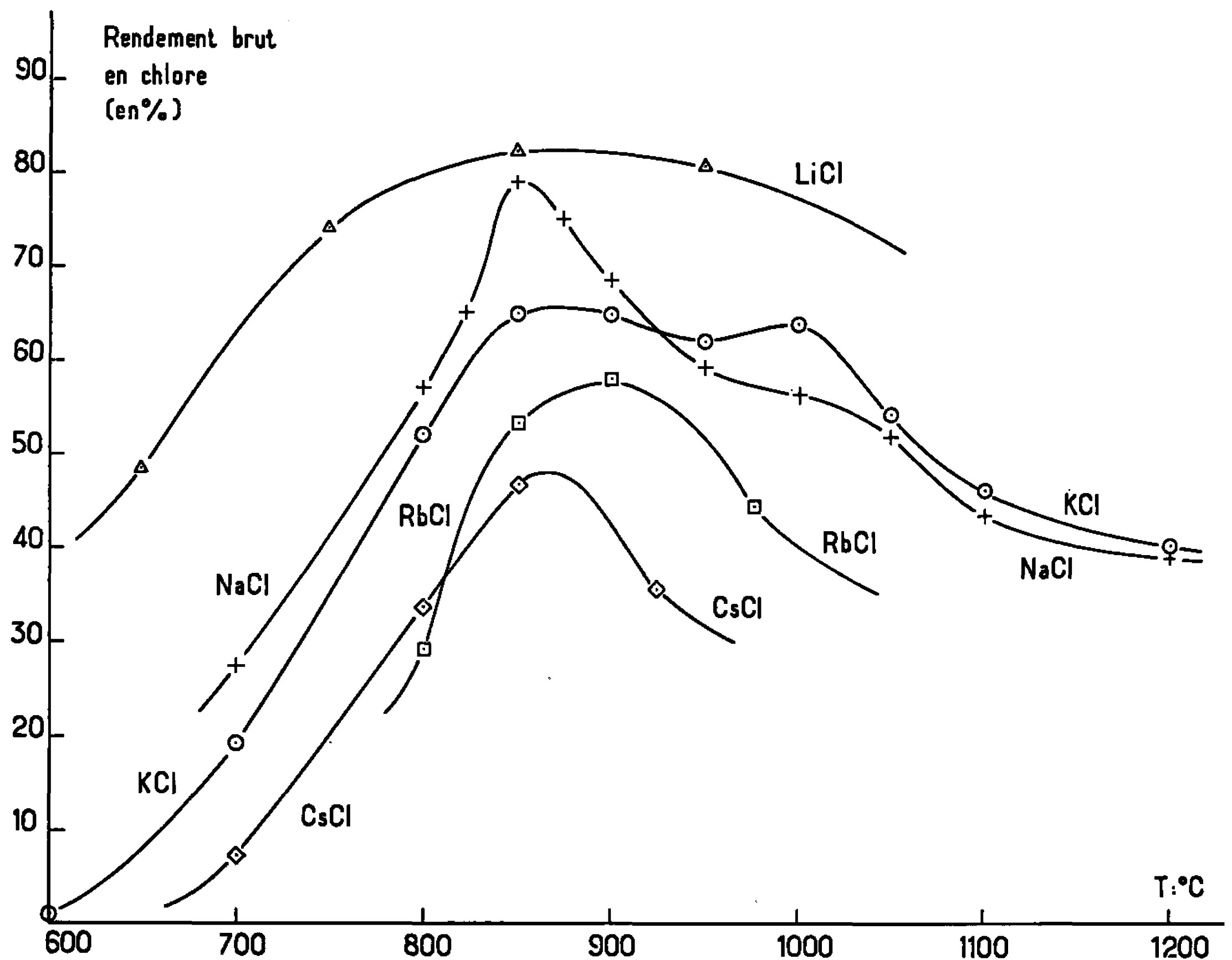


Fig. 2.

L'oxyde de sodium formé se fixe bien sur le métakaolin. Nous avons identifié après réaction la présence d'un aluminosilicate de sodium, de formule  $\text{NaAlSiO}_4$  et de structure hexagonale. Les paramètres de ce composé correspondent à ceux de la néphéline.

La figure 1 montre l'ensemble des résultats obtenus par l'oxydation, en présence de kaolinite calcinée à  $800^\circ\text{C}$ , de divers chlorures alcalins. On voit, dans tous les cas, un maximum pour une température de réaction voisine de  $850^\circ\text{C}$ , mais le rendement brut en chlore décroît avec la masse atomique de l'élément alcalin engagé.

*En conclusion*, les combinaisons de silice et d'alumine, à grande chaleur de formation, et en particulier celles qui correspondent aux proportions initiales de la kaolinite, provoquent une décomposition des chlorures



alcalins particulièrement élevée. Dans le cas du chlorure de sodium, cette décomposition est pratiquement totale dans les conditions opératoires les plus favorables. Rappelons que les meilleurs résultats antérieurs <sup>(1)</sup> obtenus avec le métaphosphate de sodium, donnent au maximum un rendement brut en chlore de 60 %.

Le maximum observé dans nos essais se situe toujours, indépendamment de la nature du chlorure alcalin considéré, à une température de réaction voisine de 850°C. Il est certainement en relation avec la structure cristalline très désorganisée et avec l'état exceptionnel de division que présente le métakaolin après calcination à 800°C.

L'augmentation de la température de réaction ou de la température de calcination préalable provoquent des transformations cristallines et un frittage qui diminuent la surface spécifique du kaolin et ses aptitudes réactionnelles. Ce qui explique la baisse de rendement au-dessus de 850°C.

En outre, dans nos conditions opératoires, il faut tenir compte, au-dessus de 800°, de la volatilisation du chlorure alcalin, croissante avec la température, entraînant son élimination partielle du champ de réaction.

(\*) Séance du 28 février 1966.

<sup>(1)</sup> H. SCHULZE, *J. prakt. Chem.*, 21, n° 2, 1880, p. 407.

<sup>(2)</sup> GORJEU, *Comptes rendus*, 102, 1886, p. 1164.

<sup>(3)</sup> DE SANDEVAL, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 641.

<sup>(4)</sup> REMZSYE SALIH HISAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 308 et 1955, p. 916; *Bull. Techn. Univ. Istamboul*, 9, 1956, p. 1.

(Laboratoire de l'Énergie solaire et Laboratoire des Ultra-Réfractaires  
du Centre National de la Recherche Scientifique,  
Montlouis, Pyrénées-Orientales.)



CIIIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'électrolyse du protoxyde de manganèse entre électrodes insolubles (Pt). Note (\*) de MM. JEAN-PIERRE BOCQUET et PAUL LACOMBE, présentée par M. Georges Chaudron.*

Nous avons étudié l'électrolyse du protoxyde de manganèse à 1000°C entre plaques de platine. Du manganèse métal est formé à la cathode et l'hausmannite  $Mn_3O_4$  à l'anode. Un très important grossissement du grain dans la région anodique du protoxyde a été observé.

La structure lacunaire de  $FeO$  a permis à Desmarescaux et Lacombe [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] de montrer la possibilité de transport des cations à travers l'oxyde sous l'effet conjoint de la température et d'un champ électrique. On observe ainsi à la cathode un dépôt de fer et une précipitation de  $Fe_3O_4$  dans la région voisine de l'anode.

Nous avons cherché à généraliser ces observations à un autre oxyde tel que le protoxyde de manganèse qui peut présenter un écart à la stœchiométrie par lacunes cationiques, ce qui lui confère les propriétés d'un semi-conducteur du type  $p$  (<sup>3</sup>). Dans un champ électrique  $E$ , un cation de valence  $z$  est soumis à une force  $F = zeE = ze\delta/\sigma$ , où  $\delta$  est la densité de courant et  $\sigma$  la conductibilité électrique. Il devrait en résulter un flux de cations dans le sens du champ, compensé par un flux de lacunes dans le sens opposé, ce qui pourrait modifier la structure initiale du protoxyde.

Le protoxyde de manganèse pulvérulent est préparé par décomposition de l'oxalate de manganèse à 1000°C sous courant d'argon. Des pastilles de 12 mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur sont ensuite obtenues par frittage sous pression dans un moule en fer chauffé à 1050°C par couplage dans un inducteur haute fréquence. Pour la durée du frittage, des analyses à la microsonde ont montré que seule une couche corticale du fritté d'une cinquantaine de microns d'épaisseur est contaminée par le fer. Cette couche est abrasée. La grosseur moyenne des grains du protoxyde fritté est de l'ordre de 5  $\mu$ .

Les pastilles de protoxyde placées entre deux plaques de platine sont traversées par un courant continu de 15 à 30 A/cm<sup>2</sup> sous atmosphère d'argon pendant 10 à 50 h à des températures voisines de 1000°C. Après électrolyse, les échantillons sont refroidis sous argon le plus rapidement possible par un jet d'air froid sur le tube de quartz. Puis ils sont polis suivant une section parallèle aux lignes de courant. On observe trois zones successives de l'anode vers la cathode (*fig. 1*).

1. Une couche continue (A) proche de l'anode mais très poreuse d'hausmannite  $Mn_3O_4$  (*fig. 2*).





Fig. 1.

Fig. 1. — Électrolyse de MnO à 1010°C, 13 A/cm<sup>2</sup>, 13 h. (G × 50.)

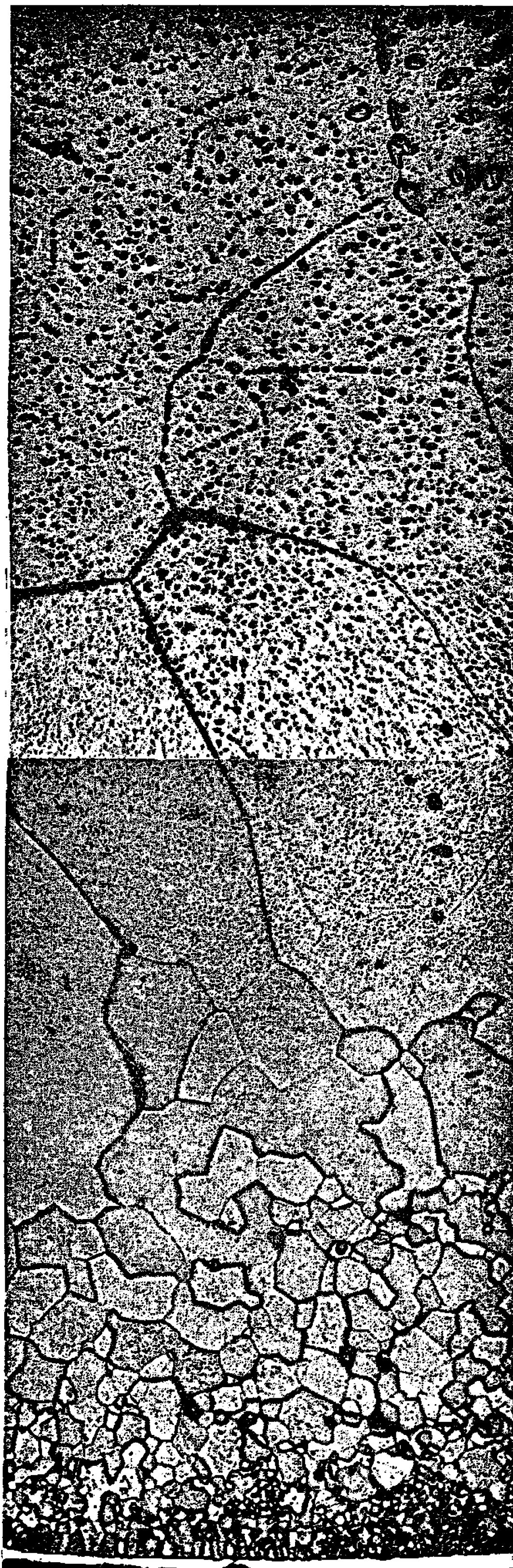


Fig. 4.

Fig. 4. — Électrolyse de MnO à 1015°C, 29 A/cm<sup>2</sup>, 42 h.

Zone centrale du protoxyde à gros grains et dépôt de manganèse. (G × 65.)



2. Une zone de  $\text{MnO}$  à gros grains contiguë à la couche de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et contenant des précipités de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (B) suivie d'une zone de  $\text{MnO}$  sans précipités (C) (*fig. 2*).

3. Un dépôt métallique (D) près de la cathode dont une grande partie a diffusé dans le platine en donnant un alliage riche en manganèse (*fig. 1*).

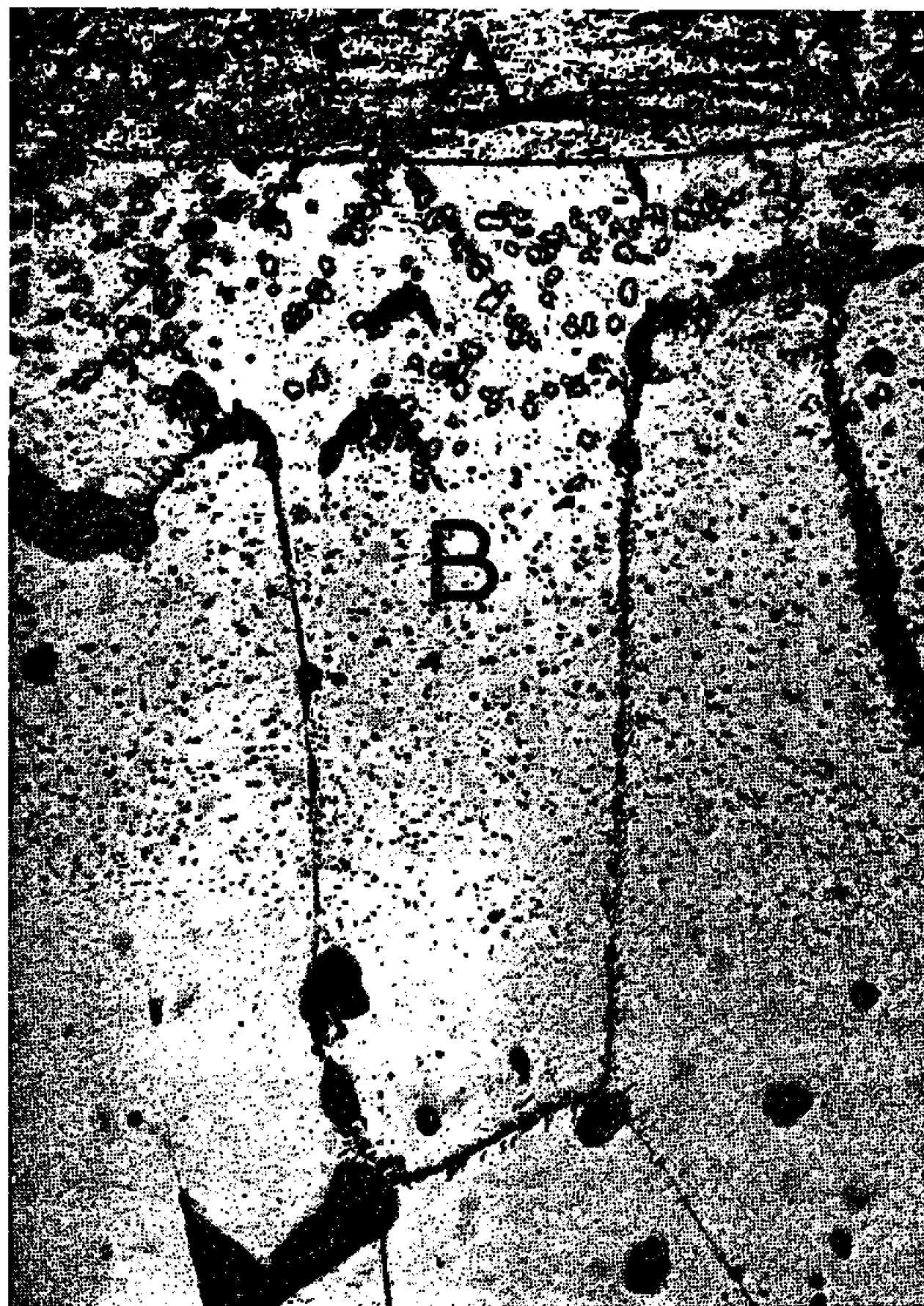


Fig. 2. — Région anodique de  $\text{MnO}$  électrolysé. ( $G \times 100$ .)

De ces observations il ressort que les cations de manganèse diffusent vers la cathode sous l'action du champ électrique où ils sont réduits à l'état métallique. Ils laissent dans le réseau des lacunes qui diffusent vers l'anode. Quand la saturation en lacunes est dépassée à l'anode, l'oxyde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  précipite en une couche continue. Un gradient de concentration en lacunes doit exister dans le protoxyde de l'anode à la cathode. Ceci peut expliquer l'existence de la région biphasée  $\text{MnO} + \text{Mn}_3\text{O}_4$ .  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  peut se former par décomposition au refroidissement du protoxyde sous-stœchiométrique. Les précipités de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  présentent des relations d'orientation avec la matrice de  $\text{MnO}$  (*fig. 3*) apparemment les mêmes que celles observées dans  $\text{FeO-MnO}$  (<sup>4</sup>).



Les gros grains formés dans  $\text{MnO}$  près de l'anode ont une forme colonnaire. Leur taille est considérable par rapport à la taille initiale des grains de l'oxyde; ils atteignent 1 mm alors que par grossissement thermique le grain d'un protoxyde chauffé dans les mêmes conditions passe seulement de 5 à 8  $\mu$ . Les joints sont fins et réguliers. La formation de ces gros grains s'accompagne d'une élimination de la porosité par la surface des joints. Par un traitement prolongé, on peut arriver à faire traverser tout l'échantillon



Fig. 3. — Relation d'épitaxie entre  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dans  $\text{MnO}$  électrolysé. ( $G \times 400$ .)

par les grains colonnaires (fig. 4). La zone anodique du protoxyde est alors décorée par un plus grand nombre de précipités de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  qui paraissent parfois alignés sur des sous-joints.

*En conclusion*, en dehors de l'électrolyse propre du  $\text{MnO}$ , il est remarquable de constater que celle-ci s'accompagne d'un grossissement considérable du grain et d'une élimination de la porosité, phénomènes qui n'apparaissent pas au cours d'un seul traitement thermique sans application de courant.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) PH. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3010.

(<sup>2</sup>) PH. DESMARESCAUX, *Thèse*, Paris, 1964.

(<sup>3</sup>) M. W. DAVIES et F. D. RICHARDSON, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 604.

(<sup>4</sup>) J. P. BOCQUET et W. DORNELAS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2655.



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés d'échangeurs d'ions des hydroxyapatites contenant des ions plombiques*. Note (\*) de MM. FRANÇOIS SAMEC et GÉRARD MONTEL, présentée par M. Georges Chaudron.

Les ions plombiques exercent une forte influence sur la capacité d'échange des apatites stronciques, et sur la réversibilité des réactions d'échange auxquelles elles donnent lieu.

La substitution des ions  $\text{Sr}^{++}$  par des ions  $\text{Pb}^{++}$  modifie peu les paramètres cristallographiques des apatites. On attribue, en partie, l'action des ions  $\text{Pb}^{++}$  à l'entraînement, par ces ions, d'ions  $\text{Na}^+$  dans le réseau des apatites.

Nous avons montré, dans une Note précédente (<sup>1</sup>), que les ions  $\text{OH}^-$  des apatites alcalino-terreuses  $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) peuvent être échangés avec des ions  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse. Ces réactions d'échange ne se produisent pratiquement pas à la température ordinaire, mais elles

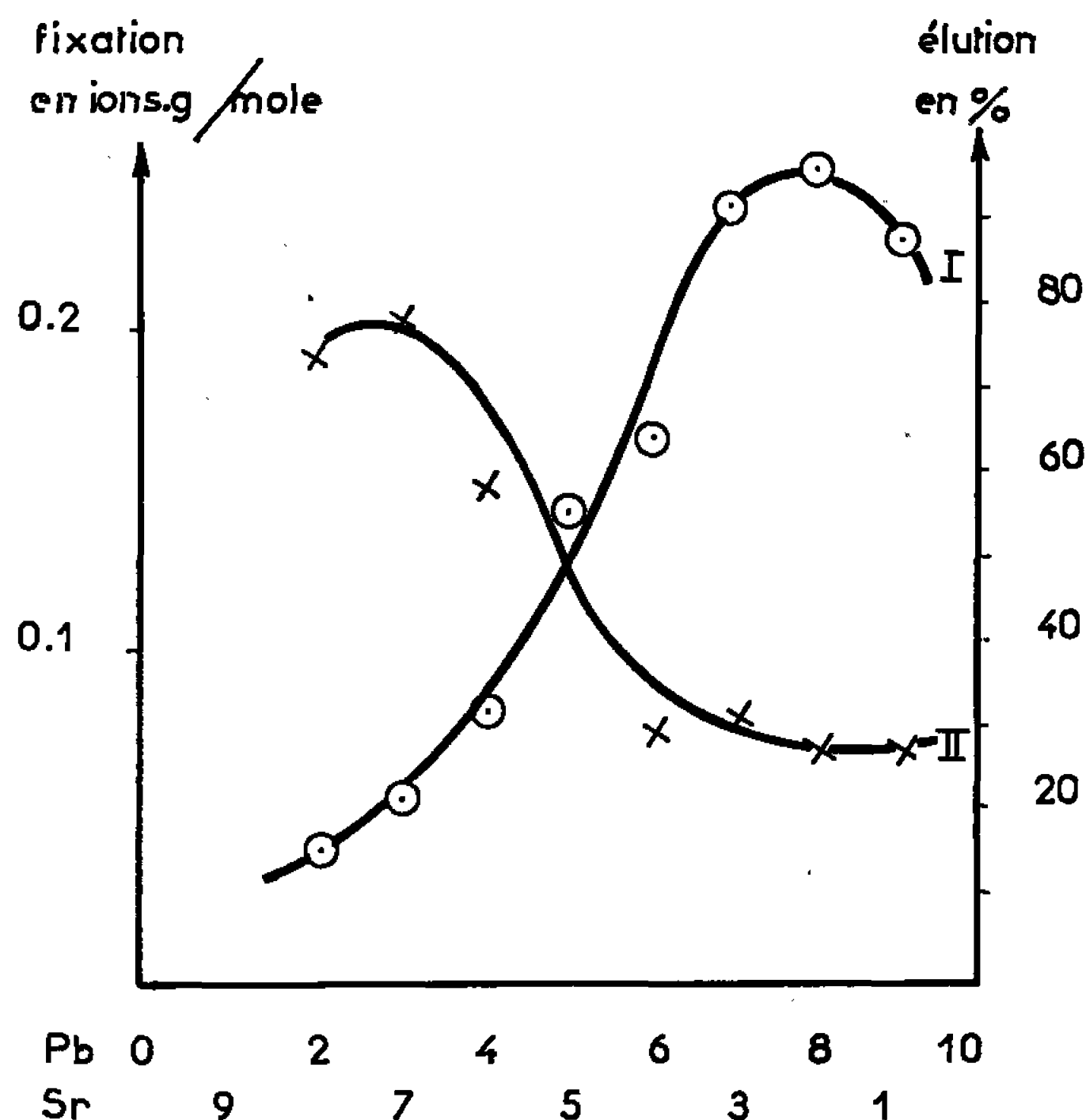


Fig. 1. — Influence de la composition des hydroxyapatites strontio-plombiques sur les réactions d'échange d'ions avec les solutions de chlorure, effectuées à la température ordinaire.

Courbe I : Courbe de fixation des ions  $\text{Cl}^-$ .

Courbe II : Courbe d'élution des ions  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{OH}^-$ .

sont nettement mises en évidence à  $250^\circ$  : il apparaît alors une forte influence des paramètres cristallographiques des apatites sur leur capacité d'échange. Les réactions ne sont cependant que partiellement réversibles, et la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  élués par les ions  $\text{OH}^-$  varie en raison inverse de la quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  fixés par l'apatite.



Nous nous proposons d'examiner, dans cette Note, l'action sur les phénomènes précédents d'une substitution partielle des ions alcalino-terreux par des ions plombiques.

Nous avons effectué cette étude sur les hydroxyapatites mixtes strontio-plombiques  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ( $x + y = 10$ ), dont les paramètres cristallographiques sont voisins en raison de la similitude des rayons des ions  $\text{Sr}^{++}$  ( $r = 1,27 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Pb}^{++}$  ( $r = 1,32 \text{ \AA}$ ). Nous avons pu de la sorte, nous affranchir pratiquement de la variation de la capacité d'échange des apatites en fonction de leurs paramètres cristallographiques, que nous avons montrée dans la Note précédente <sup>(1)</sup>.

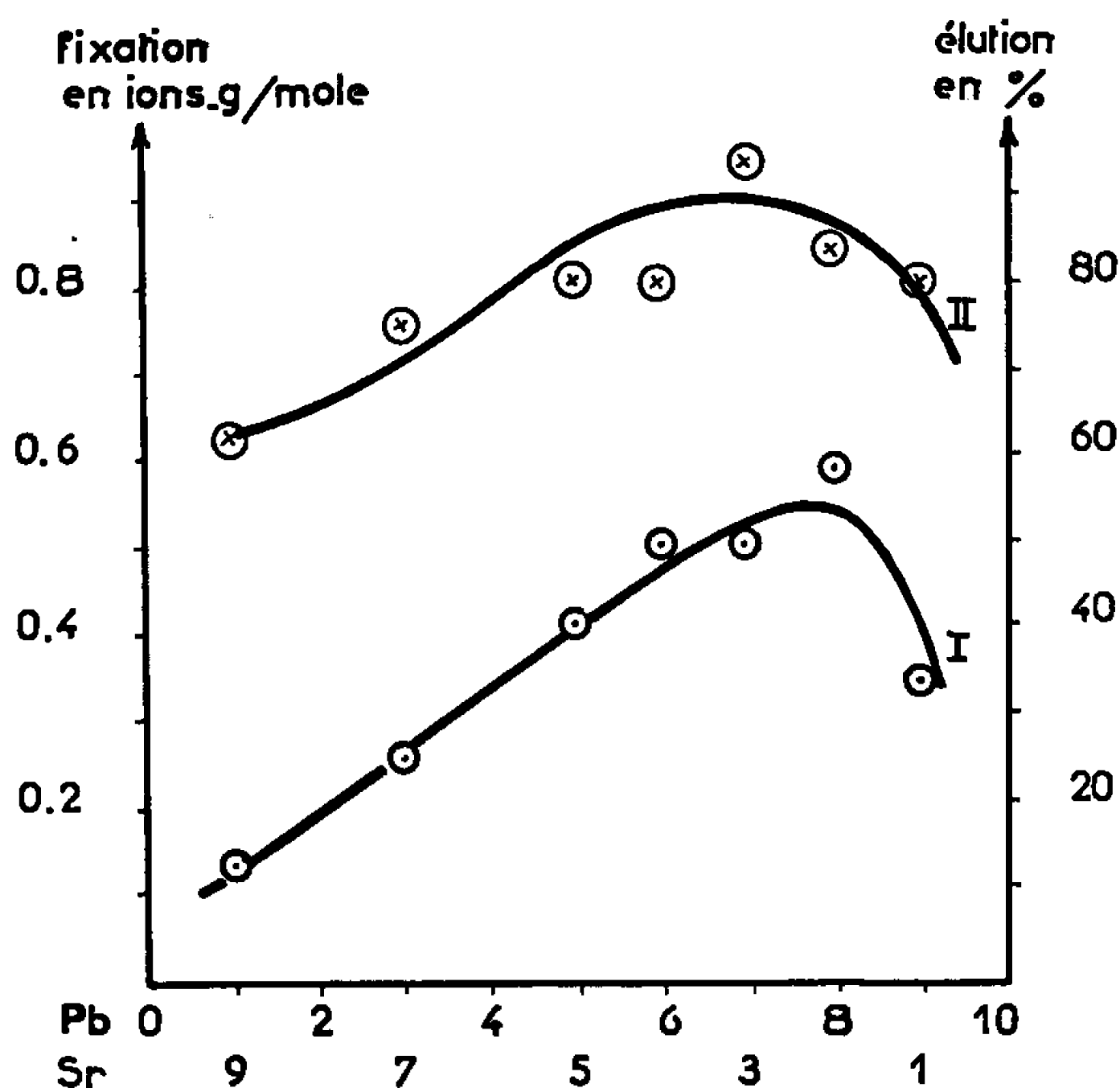


Fig. 2. — Influence de la composition des hydroxyapatites strontio-plombiques sur les réactions d'échange d'ions effectuées avec les solutions de chlorure, à 250°.  
 Courbe I : Courbe de fixation des ions  $\text{Cl}^-$ .  
 Courbe II : Courbe d'élution des ions  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{OH}^-$ .

Les hydroxyapatites strontio-plombiques ont été préparées par double décomposition entre des solutions aqueuses de phosphate disodique et de nitrates métalliques, à un pH supérieur à 12, en utilisant la technique expérimentale décrite par Rathje <sup>(2)</sup> et Muller <sup>(3)</sup>.

Les réactions d'échange ont été réalisées sur colonnes, soit à la température ordinaire, soit à 250° sous pression <sup>(4)</sup>. La traversée des colonnes par les solutions durait, dans tous les cas, 15 mn environ.

A la température ordinaire, les échanges  $\text{OH}^-$ - $\text{Cl}^-$  sont appréciables, contrairement à ce qui avait été observé avec les apatites alcalino-terreuses.

Nos résultats ont été portés sur les courbes de la figure 1. La courbe I de cette figure montre que la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  fixés augmente fortement avec la teneur en plomb des apatites : la capacité d'échange maximale correspond à 0,25 ions-g  $\text{Cl}^-$ /mole, soit 12,5 % de la capacité théorique.



La courbe d'élution (*fig. 1*, courbe II) présente le même caractère que les courbes d'élution observées, à 250°, avec les apatites alcalino-terreuses : la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  élués par la soude  $\text{N}/10$  varie en raison inverse de la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  fixés.

A 250°, les capacités d'échange des hydroxyapatites strontio-plombiques sont comparables à celles des hydroxyapatites strontio-barytiques déterminées dans les mêmes conditions <sup>(1)</sup>. La courbe I de la figure 2 montre l'influence de la teneur des apatites en  $\text{Pb}^{++}$  sur leur capacité d'échange.

Mais la courbe II de la figure 2 montre que, contrairement à toutes les observations précédentes, la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  élués par les ions  $\text{OH}^-$  varie *dans le même sens* que le taux de fixation des ions  $\text{Cl}^-$  : lorsque ce taux de fixation est maximal, la proportion d'ions  $\text{Cl}^-$  élués dépasse même 90 % de la quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  fixés. On peut ainsi considérer que l'apatite de formule approximative  $\text{Sr}_3\text{Pb}_7(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  permet de réaliser, à 250°, des échanges  $\text{OH}^-$ - $\text{Cl}^-$  pratiquement réversibles.

Ces résultats montrent que le diamètre des canaux qui traversent le réseau des apatites, ne constitue pas le seul facteur déterminant dans les réactions d'échange d'ions  $\text{OH}^-$ - $\text{Cl}^-$ .

Il est possible d'identifier un autre facteur, si l'on tient compte des ions  $\text{Na}^+$  inclus dans le réseau des apatites : nous avons en effet remarqué que les hydroxyapatites strontio-plombiques préparées par notre méthode, renferment entre 0,5 et 1 ion-g  $\text{Na}^+$ /mole, tandis que les apatites alcalino-terreuses n'en contiennent que de 0,1 à 0,2 ions-g. Cette observation est à rapprocher de celle de Merker et Wondratschek, qui ont mis en évidence l'existence d'une apatite de formule  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  <sup>(5)</sup>.

On voit que la substitution d'ions bivalents, tels que  $\text{Sr}^{++}$  ou  $\text{Pb}^{++}$ , par des ions  $\text{Na}^+$ , réduit la charge positive totale du réseau, à tel point que la présence d'ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ , peut ne plus être nécessaire pour assurer l'électroneutralité des cristaux.

Nous pensons que la présence d'ions  $\text{Na}^+$  dans le réseau se traduit par une diminution du champ électrique qui règne dans les canaux des apatites : cela doit accroître la mobilité des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  qui sont localisés dans ces canaux, et favoriser, par conséquent, les réactions d'échange.

Les ions  $\text{Pb}^{++}$  agiraient donc essentiellement, suivant cette interprétation, en favorisant l'introduction d'ions  $\text{Na}^+$  dans le réseau des apatites. Il n'est pas impossible, cependant, que les ions plombiques exercent une action spécifique sur les réactions d'échange : des essais sont actuellement en cours pour vérifier ce dernier point.

(\*) Séance du 28 février 1966.

<sup>(1)</sup> F. SAMEC et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 837.

<sup>(2)</sup> W. RATHJE, *Ber.*, 74 B, 1941, p. 342.

<sup>(3)</sup> M. MULLER, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 2069.

<sup>(4)</sup> F. SAMEC, *Thèse*, Toulouse, novembre 1965.

<sup>(5)</sup> L. MERKER et H. WOND RATSCHEK, *Z. Krist.*, 109, 1957, p. 110.



CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions entre chlorure de nitryle et acide chlorosulfonique*. Note (\*) de MM. MICHEL WARTEL, SERGE NOËL et JOSEPH HEUBEL, présentée par M. Georges Champetier.

Le chlorure de nitryle donne avec l'acide chlorosulfonique de l'acide nitrosyl-sulfurique et du chlore, suggérant la présence dans  $\text{NO}_2\text{Cl}$  de chlore au degré +1. L'acide nitrosylsulfurique réagit ensuite sur l'acide chlorosulfonique pour donner le disulfate acide de nitrosyle avec libération de  $\text{HCl}$ . Un mécanisme analogue est applicable à la réaction  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{N}_2\text{O}_4$ .

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons envisagé, la réaction du dioxyde d'azote sur l'acide chlorosulfonique en excès et caractérisé parmi les produits de réaction  $\text{HS}_2\text{O}_7\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$ . La réaction se déroule globalement suivant le schéma



Nous avons souligné, à ce moment, que les mécanismes intermédiaires étaient certainement plus complexes et que  $\text{NO}_2\text{Cl}$  réagissait vraisemblablement avec  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

C'est cette dernière réaction que nous avons voulu expliciter dans la présente étude, car exception faite d'une remarque d'une ligne <sup>(2)</sup> elle ne semble pas avoir été étudiée.

Pour nous trouver dans des conditions analogues à celles des essais précédents, nous faisons passer  $\text{NO}_2\text{Cl}$  gaz dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  maintenu sur une fritte par pression d'azote sec, à température ambiante.

Le liquide jaunit aussitôt et il y a dégagement d'un gaz qu'on condense vers  $-100^\circ$ . Par spectrographie infrarouge on peut y caractériser  $\text{HCl}$  en plus de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  qui n'a pas réagi.

Après 5 ou 6 h de passage bulle à bulle, du gaz dans le liquide la viscosité de ce dernier augmente et un précipité blanc apparaît, devenant de plus en plus important. On filtre, dans l'appareil même, avant transformation complète de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Les dernières traces d'acide chlorosulfonique sont évaporées sous vide et piégées à basse température pendant plusieurs jours.

L'analyse pondérale, thermogravimétrique et la réaction du solide blanc recueilli avec l'eutectique nitrate de sodium et de potassium <sup>(1)</sup> permettent de dire que la réaction fournit quantitativement  $\text{HS}_2\text{O}_7\text{NO}$ .

Pour voir si le disulfate acide de nitrosyle ne résulte pas d'une réaction secondaire d'un produit intermédiaire, avec  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , nous avons opéré en présence d'un excès de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  faisant tomber goutte à goutte  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{NO}_2\text{Cl}$  agité à  $-50^\circ$ .

A cette température il n'y a pas de réaction apparemment. En opérant à l'ébullition de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , avec réfrigérant ascendant à  $-60^\circ$ , on observe après 5 ou 6 h d'agitation (magnétique) l'apparition d'un solide.



L'excès de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  est alors évacué par distillation à température ambiante sous pression réduite, mais le solide résiduel semble mouillé et l'on observe un dégagement gazeux caractérisé comme étant  $\text{HCl}$  par spectrographie infrarouge.

Le dosage du solide portant sur l'azote, le soufre (VI) et l'acidité donne moins de 2 S pour 1 N et peut s'interpréter par la présence simultanée de  $\text{HSO}_4\text{NO}$  et  $\text{HS}_2\text{O}_7\text{NO}$  à raison de 25 % environ du premier et 75 % du deuxième.

Ci-dessous en (I) un exemple de dosage :

		N	S	$\text{H}^+$	$\text{HSO}_4\text{NO}$	$\text{HS}_2\text{O}_7\text{NO}$	Masse	$\text{H}^+$ total
	Pesée.	( $\times 10^3$ ).	( $\times 10^3$ ).	( $\times 10^3$ ).	(moles $\times 10^3$ ).	(moles $\times 10^3$ ).	calculée.	calculé.
(I).....	1,1791	6,23	10,9	27,6	1,56	4,67	1,180	28,30
(II).....	0,666	4,45	5,48	15,3	3,45	1	0,679	15,35

Le solide apparaissant mouillé après élimination de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  nous avons pensé — la lenteur de l'apparition des cristaux ne fait que le confirmer — que la réaction était lente et que c'était  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  n'ayant pas réagi qui mouillait le solide.

Pour éviter la réaction secondaire avec  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  nous avons donc éliminé  $\text{NO}_2\text{Cl}$  à  $-60^\circ$  puis lavé le solide à  $-25^\circ$  avec le nitro méthane. Dans ce cas l'analyse révèle l'existence de près de 80 % de  $\text{HSO}_4\text{NO}$  et 20 %  $\text{HS}_2\text{O}_7\text{NO}$ . Exemple de dosage : (II).

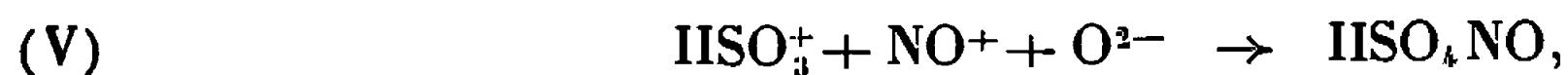
Ce résultat nous a incités à effectuer la réaction dans un solvant. L'acide chlorosulfonique est ajouté goutte à goutte à une solution de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  en excès dans le nitrométhane à  $-28^\circ$ , ce solvant étant assez dissociant ( $\epsilon = 35,9$  à  $30^\circ$ ) et inattaqué par  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  <sup>(2)</sup>.

On obtient aussitôt un précipité blanc. Le dosage et l'analyse thermopondérale indiquent qu'il s'agit d'acide nitrosyl sulfurique pur. La phase volatile contient un peu d'azote provenant de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  n'ayant pas réagi mais surtout un gros excès de chlore. La réaction se fait suivant



La question de la valence de N dans  $\text{NO}_2\text{Cl}$  se trouve à nouveau posée. Certaines réactions permettent, en effet, d'envisager une polarisation en  $\text{NO}_2^+\text{Cl}^-$  [en particulier, réactions de formation <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>], d'autres telles que  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{NH}_3$  [<sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>] font penser au contraire à une polarisation en  $\text{NO}_2^-\text{Cl}^+$ . Cette polarisation diffère donc comme le fait remarquer Schmeisser <sup>(4)</sup> suivant le partenaire.

La réaction que nous avons étudiée devrait à notre avis s'expliquer en retenant la polarisation  $\text{NO}_2^-\text{Cl}^+$  et en imaginant le mécanisme









CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les  $\alpha$ -dichlorocyclopentanones : préparation et structure.* Note (\*) de M. DANG-QUOC-QUAN, présentée par M. Paul Pascal.

Les trois  $\alpha$ -dichlorocyclopentanones (D C C P) ont été préparées, leurs constantes déterminées, et leurs structures étudiées par spectrométrie ultraviolette et infra-rouge.

Si les monochlorocyclanones ont été largement étudiées, si les  $\alpha$ -dichlorocyclanones en C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub> ont été totalement ou partiellement décrites, les  $\alpha$ -dichlorocyclopentanones par contre, bien que mentionnées par certains auteurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], n'ont pas été isolées jusqu'ici.

Nous avons préparé les  $\alpha$ -dichlorocyclopentanones (DCCP) et essayé de déterminer leur structure : à une solution de cyclopentanone (1 mole) dans un mélange à volume égal de chlorure de méthylène et de dioxanne anhydres (5 moles de dioxanne), on ajoute goutte à goutte 2 moles de chlorure de sulfuryle fraîchement distillé, en maintenant la température vers  $-5^{\circ}$ , et en éclairant avec une lampe électrique. On extrait par le chlorure de méthylène avec lavage à l'eau glacée pour éliminer les acides, on sèche sur sulfate de sodium, on évapore le solvant et l'on distille rapidement sous vide poussé.

Après plusieurs distillations fractionnées soignées, suivies parfois de recristallisation, on isole les trois  $\alpha$ -DCCP isomères suivantes :

TABLEAU I.

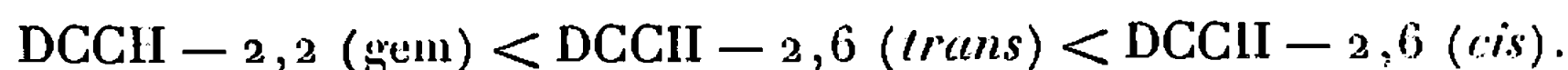
	DCCP I.	DCCP II.	DCCP III.
F ( $^{\circ}$ C).....	—	31–32	—
É <sub>0,3</sub> ( $^{\circ}$ C).....	40–41	48–49	55–56
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> .....	1,4880	1,5000 (*)	1,5040
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> .....	1,321	1,384 (*)	1,443
R <sub>m</sub> calc. (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> OCl <sub>2</sub> ).....	32,69	32,69	32,69
R <sub>M</sub> tr.....	33,35	32,50	31,40
% Cl calc. (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> OCl <sub>2</sub> ).....	46,34	46,34	46,34
% Cl tr.....	46,40	46,23	46,80

(\*) Avant cristallisation

Ces corps, facilement décomposables à l'air à la température ambiante, se conservent sur carboglace.

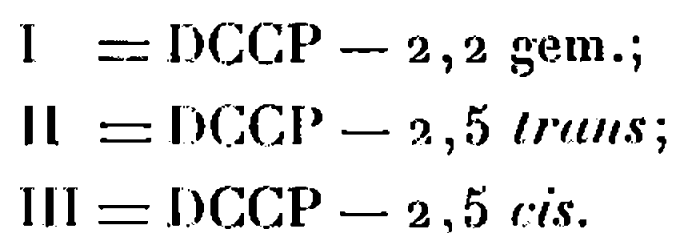
En chromatographie gazeuse, sur brique de silicone, les trois DCCP se classent par ordre de rétention croissante I < II < III.

Si l'on compare les points d'ébullition, les indices de réfraction, les densités et les temps de rétention chromatographiques, les trois  $\alpha$ -dichlorocyclopentanones se classent dans le même ordre : DCCP I < II < III, exactement comme les trois  $\alpha$ -dichlorocyclohexanones [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)].





Ce qui suggère les attributions de structure suivantes :



Ces attributions nous semblent justifiées par l'étude des spectres infrarouge et ultraviolet.

Les spectres infrarouges, réalisés au laboratoire du Professeur et de M<sup>me</sup> Mathis (Faculté des Sciences de Toulouse), permettent de distinguer nettement la DCCP géminée des deux autres isomères; en effet, la bande d'absorption vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration de déformation du  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du CO dans les cyclopentanones (<sup>3</sup>), est présente dans la DCCP I (supposée DCCP — 2,2) comme dans la cyclopentanone et dans la monochlorocyclopentanone, mais totalement absente chez les deux autres DCCP II et III (supposées symétriques).

Quant aux bandes de vibration de valence du carbonyle, en solution dans le tétrachlorure de carbone, en spectre étalé, elles se classent de façon analogue aux  $\alpha$ -dichlorocyclohexanones [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)].

TABLEAU II.

	$\nu_{\text{CO}}^{\text{CCl}_4}$	$\Delta\nu_{\text{CO}}$			$\nu_{\text{CO}}^{\text{CCl}_4}$	$\Delta\nu_{\text{CO}}$	
Cyclohexanone.....	1712				Cyclopentanone.....	1748	
Chloro-2 cyclohexanone.....	1722	+10	a		Chloro-2 cyclopentanone.....	1758	+10 a'
	(1745)	+33	e				
gem. Dichloro-2.2 cyclohexanone...	1743	+31	ae		Dichloro-cyclopentanone I....	1778	+30 a'e'
trans-Dichloro-2.6 cyclohexanone...	1747	+35	ae		Dichloro-cyclopentanone II....	1779	+31 a'e'
cis-Dichloro-2.6 cyclohexanone.....	1751	+39	aa		Dichloro-cyclopentanone III...	1782	+34 a'a'
	1787	+75	ee			(1799)	+51 e'e'

Notations. — a, axial; e, équatorial; ( ), épaulement; a', quasi axial; e', quasi équatorial.

En admettant, par analogie avec les dihalocyclanones en  $\text{C}_6$  [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)] et en  $\text{C}_7$  (<sup>6</sup>), que seul l'isomère *cis* peut donner lieu à deux isomères rotationnels ayant des  $\nu_{\text{CO}}$  différents, ce serait la DCCP III qui posséderait la structure *cis*.

Dans l'hypothèse du cycle pentagonal gauche proposé par divers auteurs [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)], la DCCP *cis* serait constituée par un équilibre entre deux conformations, l'une avec deux chlores quasi axiaux, l'autre avec deux chlores quasi équatoriaux; la première correspondant à la plus faible fréquence :  $1782 \text{ cm}^{-1}$ , la deuxième à la plus forte fréquence :  $1799 \text{ cm}^{-1}$ ; la conformation di-quasi-axiale serait donc prépondérante.

Les spectres ultraviolets semblent confirmer ces vues.

Dans le cyclohexane, on a les  $\lambda_m$  en millimicrons et les ( $\epsilon$ ) suivants : DCCP I : 304 (34) avec épaulement à 311 (33); DCCP II : 316 (20); DCCP III : 320 (37); cyclopentanone : 300 (18) (structure fine) (<sup>8</sup>); chlorocyclopentanone 314 (32) (<sup>8</sup>).



Si l'on admettait pour les DCCP la conformation gauche du cycle pentagonal, par une application qualitative des règles de Cookson <sup>(10)</sup> la DCCP *cis*, avec deux chlores quasi-axiaux, correspondrait à un effet bathochrome et hyperchrome nettement plus fort que la DCCP *trans*, avec un chlore quasi axial et un chlore quasi équatorial. Dans cette perspective, la DCCP III ( $\lambda_m = 320$ ,  $\varepsilon = 37$ ) serait la *cis*, et la DCCP II ( $\lambda_m = 316$ ,  $\varepsilon = 17$ ) serait la *trans*. On retrouverait l'attribution de structure tirée des spectres infrarouges, à la différence que la contribution de la forme di-quasi-équatoriale n'est pas apparente en ultraviolet.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(1) H. W. WANZLICK et G. GOLLMER, *Ber.*, 88, 1955, p. 281.

(2) J. C. PARIAUD et C. PERRUCHE, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 222.

(3) DANG-QUOC-QUAN, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1961;

(4) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2247 et réf. citées.

(5) T. BURER et M. H. GUNTARD, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 2054.

(6) W. TRIEBS et P. GROSSMANN, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 267-273.

(7) F. V. BRUTCHER Jr, T. ROBERTS, S. J. BARR et N. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4915 et réf. citées.

(8) DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2374.

(9) J. CANTACUZÈNE, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 186.

(10) D. H. R. BARTON et R. C. COOKSON, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 44.

(Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S.,  
205, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)



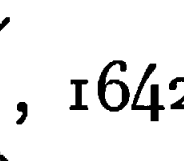
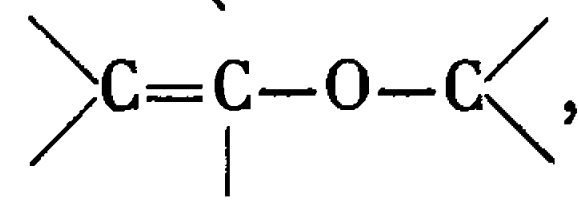
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens sur quelques sels de pyrylium.* Note (\*) de MM. JEAN ROYER et JACQUES DREUX, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les composés organomagnésiens mixtes réagissent sur les sels de pyrylium pour donner des 2 *H*-pyrannes, des 4 *H*-pyrannes ou des dihydropyrannes. Suivant les sels de pyrylium engagés et le type d'hydrolyse effectuée on obtient soit un seul produit, soit un mélange de composés pyranniques.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons signalé la synthèse du 2 *H*-tétraméthyl-2.2.4.6 pyranne (III *a*) et celle du 2 *H*-diéthyl-2.6 diméthyl-2.4 pyranne (III *b*) par action de l'iodure de méthylmagnésium sur les perchlorates de triméthyl-2.4.6 (I *a*) et de diéthyl-2.6 méthyl-4 pyrylium (I *b*), l'hydrolyse étant effectuée en milieu neutre.

Nous avons repris l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le perchlorate de diéthyl-2.6 méthyl-4 pyrylium (Rdt 74 %) en effectuant cette fois l'hydrolyse du composé magnésien par l'acide chlorhydrique à 2 %. Cette hydrolyse en milieu acide devant nous permettre d'obtenir les produits d'isomérisation de (III *b*). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le produit obtenu est un mélange de trois composés en proportions 54,5/27/18,5 le plus abondant étant le pyranne (III *b*). Le spectre de R. M. N. de (III *b*) indique : à  $\delta = 0,99 \cdot 10^{-6}$  un triplet ( $J = 7$  c/s) pour les trois protons du groupe méthyle en 6 couplés aux deux protons du groupe méthylène voisin, à  $\delta = 1,15 \cdot 10^{-6}$  un singulet pour le méthyl-2 non couplé, à  $\delta = 1,68 \cdot 10^{-6}$  un doublet ( $J = 1,5$  c/s) pour les trois protons du groupe méthyle en 4 couplés au proton vinylique en 3, à  $\delta = 1,97 \cdot 10^{-6}$  un quadruplet ( $J = 7$  c/s) pour les deux protons du groupe méthylène en 6 couplés au méthyle voisin, à  $\delta = 4,50 \cdot 10^{-6}$  un quintuplet (1, 4, 6, 4, 1) pour le proton vinylique 3 couplé aux trois protons du groupe méthyle en 4 ( $J_{H,CH_3} = 1,5$  c/s) et au proton vinylique 5, à  $\delta = 4,57 \cdot 10^{-6}$  un quadruplet pour le proton vinylique 5 couplé aux deux protons du groupe méthylène 6 et au proton vinylique 3.

Le spectre infrarouge du second composé, qui doit être le 2 *H*-diéthyl-2.6 méthyl-2 méthylène-4 dihydro-3.4 pyranne (IV *b*), présente les bandes

caractéristiques suivantes :  $3\ 078\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H})$  de  $\text{CH}_2=\text{C}$  ,  $1642\text{ cm}^{-1}$  bande intense, caractéristique de l'enchaînement ,

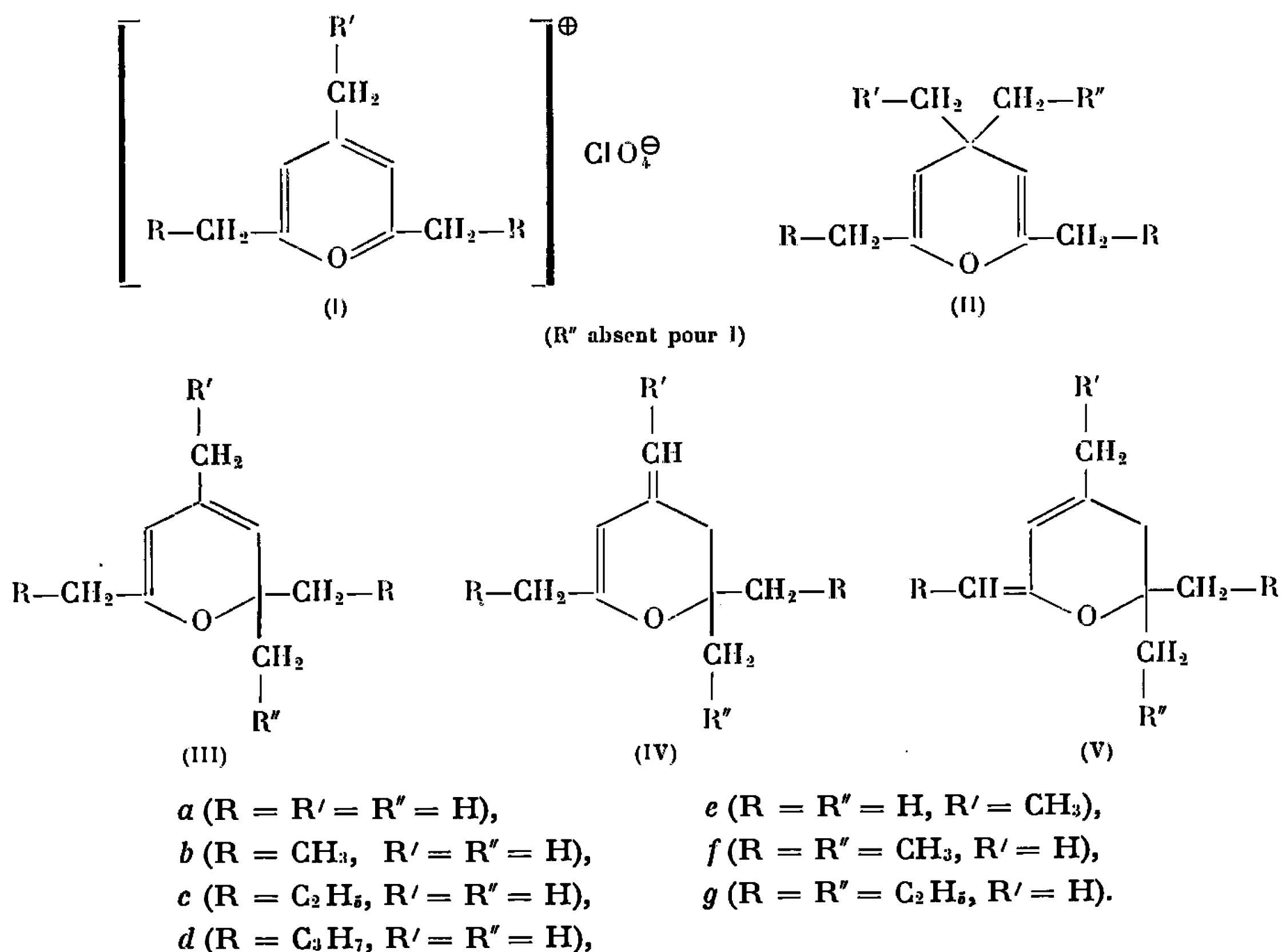
$890\text{ cm}^{-1}$  bande due aux vibrations de déformations gauches du groupe méthylène terminal. L'absorption ultraviolette  $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 252\text{ m}\mu$  ( $\epsilon\ 17\ 720$ ) montre la présence d'une double liaison exocyclique conjuguée à une double liaison dihydropyrannique en 2.3 de l'oxygène <sup>(2)</sup>. Ces résultats sont en accord avec la formule (IV *b*).



Cette structure est confirmée par l'étude du spectre de R. M. N. qui présente : à  $\delta = 0,98.10^{-6}$  un triplet ( $J = 7$  c/s) pour les trois protons du groupe méthyle en 6 couplés aux deux protons du groupement méthylène voisin, à  $\delta = 1,08.10^{-6}$  un singulet pour les trois protons du groupe méthyle en 2, à  $\delta = 1,96.10^{-6}$  un quadruplet ( $J = 7$  c/s) pour les deux protons du groupe méthylène en 6 couplés au méthyle voisin, à  $\delta = 2,1.10^{-6}$  un triplet ( $J = 1,5$  c/s) pour les trois protons du groupement méthylène cyclique en 3 couplés aux deux protons du groupement méthylène exocyclique fixé en 4, à  $\delta = 4,3.10^{-6}$  et  $\delta = 4,5.10^{-6}$  deux multiplets correspondant aux protons du groupement méthylène en 4, à  $\delta = 5,02.10^{-6}$  un multiplet provenant du proton vinylique en 5.

Le troisième composé doit être le 2 *H*-éthyl-2 éthylidène-6 diméthyl-2.4 dihydro-3.5 pyranne (V *b*). Ce qui est confirmé par les spectres infrarouge et ultraviolet :  $1665$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=C) pour un système de double liaisons conjuguées,  $767\text{ cm}^{-1}$  bande due aux vibrations de déformations gauches des hydrogènes éthyléniques;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 244\text{ m}\mu$  ( $\varepsilon$  13 590).

Mais la grande instabilité de ce produit ne nous a pas permis de réaliser un spectre de résonance magnétique nucléaire satisfaisant.



Afin de généraliser cette réaction nous avons engagé l'iodure de méthylmagnésium avec les perchlorates de méthyl-4 di-*n*-propyl-2.6 (I *c*) et de di-*n*-butyl-2.6 méthyl-4 pyrylium (I *d*) préparés selon Balaban et Nenitzescu (<sup>3</sup>).



Dans le premier cas on obtient un mélange (Rdt 25 %) qui présente en analyse chromatographique en phase gazeuse quatre pics en proportions 6/53, 5/34, 5/6. Ces quatre composés ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative, ils correspondent respectivement à (II c), (III c), (IV c) et (V c). L'hydrolyse a été effectuée en milieu neutre mais le perchlorate (I c) se présente sous forme liquide et il est difficile d'éliminer les traces d'acide perchlorique qu'il contient, c'est pourquoi nous avons obtenu à côté de (II c) et de (III c) leurs produits d'isomérisation (IV c) et (V c).

De même avec le perchlorate de di-*n*-butyl-2.6 méthyl-4 pyrylium (I d) nous avons obtenu un mélange (Rdt 9 %) de quatre composés en proportions 9/29/39/23. Seuls les deux premiers, les (4 H) (II d) et (2 H) (III d)-pyrannes ont pu être séparés; en effet, les hauts points d'ébullition des di-*n*-butyl diméthyl-pyrannes nécessitent des températures de colonne assez élevées et il y a isomérisation des composés pyranniques sous l'action de la chaleur.

Afin de vérifier l'influence du substituant en position 4 sur la stabilité des 2 *H*-pyrannes, nous avons étudié l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le perchlorate d'éthyl-4 diméthyl-2.6 pyrylium (I e). Dans ce cas, on obtient un produit unique (Rdt 16 %), le 2 *H*-éthylidène-4 triméthyl-2.2.6 dihydro-3.4 pyranne (IV e) dont la structure est confirmée par spectrographie de R. M. N. et infrarouge.

D'autre part, nous avons considéré l'influence de l'encombrement stérique sur la formation des 2 *H*-pyrannes. Pour cela nous avons respectivement condensé le bromure d'éthylmagnésium sur le perchlorate de diéthyl-2.6 méthyl-4 pyrylium (I b) et le bromure de *n*-propylmagnésium sur le perchlorate de méthyl-4 di-*n*-propyl-2.6 pyrylium (I c).

Dans le premier cas on obtient (Rdt 72 %) le 4 *H*-triéthyl-2.4.6 méthyl-4 pyranne (II f) (54 %) et le 2 *H*-triéthyl-2.2.6 méthyl-4 pyranne (III f) (46 %). En milieu acide (III f) s'isomérisise en (IV f) (21 %) et (V f) (14 %). Avec (I c) la condensation fournit presque exclusivement le 4 *H*-pyranne (II g) (Rdt 18 %).

Les produits signalés seront décrits ultérieurement.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) J. ROYER et J. DREUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5895.

(<sup>2</sup>) A. HINNEN et J. DREUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1964, p. 1492.

(<sup>3</sup>) A. BALABAN et C. NENITZESCU, *Ann. Chem.*, 625, 1959, p. 74.

(École Supérieure de Chimie industrielle,  
Laboratoire de Synthèse organique,  
93, rue Pasteur, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône.)

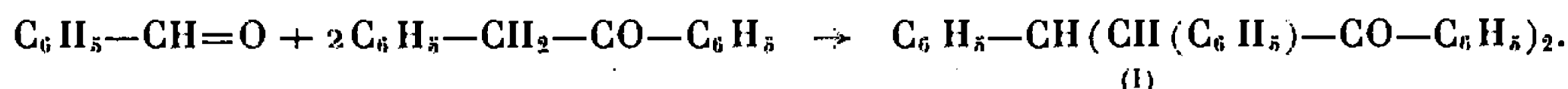


CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide benzalcyanacétique; condensation avec la désoxybenzoïne*. Note (\*) de MM. JEAN-PAUL SCHNEIDER et PAUL CORDIER, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'acide benzalcyanacétique se condense équimoléculairement en milieu alcalin avec la désoxybenzoïne pour donner un nitrile acide  $\delta$ -cétonique dont on a étudié les propriétés et les conditions d'hydrolyse.

Poursuivant la série de recherches relatives à l'étude du comportement de l'acide benzalcyanacétique vis-à-vis de composés carbonylés, acides  $\alpha$ -cétoniques [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>)], cétones [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], nous nous sommes proposé d'examiner les possibilités de condensation de l'acide cyané  $\alpha$ -éthylénique avec la désoxybenzoïne.

1. Nous avons constaté que le benzalcyanacétate de potassium se condensait équimoléculairement avec la désoxybenzoïne en milieu hydro-éthanolique alcalin (concentration en potasse libre : 2 %), le milieu étant maintenu 72 h au réfrigérateur (environ + 4°C). Au bout de ce temps apparaît un dépôt cristallin d'un composé neutre qui est isolé par filtration. Le point de fusion 218°C, l'analyse, nous ont permis d'identifier ce corps à la benzomarone (I) issue de la condensation de deux molécules de désoxybenzoïne avec une molécule d'aldéhyde benzoïque provenant d'une partielle dégradation de l'acide benzalcyanacétique sous l'influence de la potasse



Le liquide filtré est dilué avec de l'eau, ce qui provoque la précipitation d'une fraction de désoxybenzoïne qui n'a pas réagi. Après agitation avec de l'éther pour éliminer la cétone, le liquide aqueux alcalin séparé est acidifié par l'acide chlorhydrique 3 N. Il se forme un précipité résineux qui est isolé dans l'éther. On effectue une première purification par extraction bicarbonatée, réacidification et à nouveau traitement étheré. L'évaporation du solvant donne un résidu très épais qui est repris par le benzène à chaud; par refroidissement on obtient une masse cristalline. Rdt 75 %. Le produit isolé est recristallisé dans l'éthanol dilué. Suivant les conditions, il retient une quantité variable d'eau de cristallisation; il en résulte, selon les échantillons, un abaissement plus ou moins important du point de fusion. Séché sous vide prolongé en présence d'anhydride phosphorique il fond à 190°C; sur le bloc Maquenne le liquide obtenu se dégrade laissant un résidu solide F 230°C.

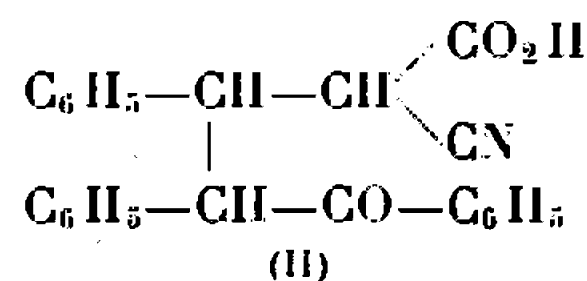
La recherche de l'azote est positive. En solution bicarbonatée le composé obtenu ne réduit pas le permanganate de potassium. Nous n'avons pu isoler de dérivés correspondant à la fonction cétone.



P. M. (acidimétrie) sur produit desséché : trouvé, 370; théorie pour  $C_{23}H_{19}O_3N$ , 369.

Analyse : calculé %, C 78,04; H 5,15; N 3,79; trouvé %, C 77,50; H 5,30; N 3,77.

Ces résultats sont en accord avec la structure (II) correspondant à un acide cyané  $\delta$ -cétonique : acide  $\alpha$ -cyano  $\beta$ ,  $\gamma$ -diphényl  $\gamma$ -benzoylbutyrique (cyano-2 diphényl-3.4 benzoyl-4 butanoïque)

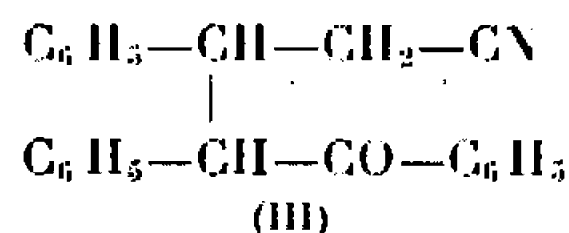


Cette structure se trouve confirmée par le spectre infrarouge qui montre nettement la bande caractéristique du groupement  $-\text{CN}$  à  $2\,260\text{ cm}^{-1}$ , celle de la fonction  $-\text{C}=\text{O}$  à  $1675\text{ cm}^{-1}$ , celle de la fonction  $-\text{CO}_2\text{H}$  à  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

L'absence de réactivité du groupement carbonyle cétonique pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique.

Comme dans le cas des condensations du même acide cyané  $\alpha$ -éthylénique avec différentes cétones et divers acides  $\alpha$ -cétoniques, nous constatons qu'il y a addition nucléophile de la désoxybenzoïne sur la double liaison activée de l'acide benzalcyanacétique, la réaction se stabilisant à la formation d'acide nitrile  $\delta$ -cétonique.

2. Sous l'action de la chaleur, à l'étuve à  $180^\circ\text{C}$ , pendant 3 h, l'acide nitrile cétonique (II) subit une décarboxylation; on obtient une laque légèrement brune. La purification par traitement par l'éthanol fait apparaître un composé insoluble F  $230^\circ\text{C}$  dont l'analyse répond à la structure (III) d'un  $\beta$ ,  $\gamma$ -diphényl  $\gamma$ -benzoylbutyronitrile (diphényl-3.4 benzoyl-4 butanenitrile)



Analyse : Théorie pour  $C_{23}H_{19}ON$  : calculé %, C 84,92; H 5,84; N 4,30; trouvé %, C 84,50; H 5,89; N 4,29.

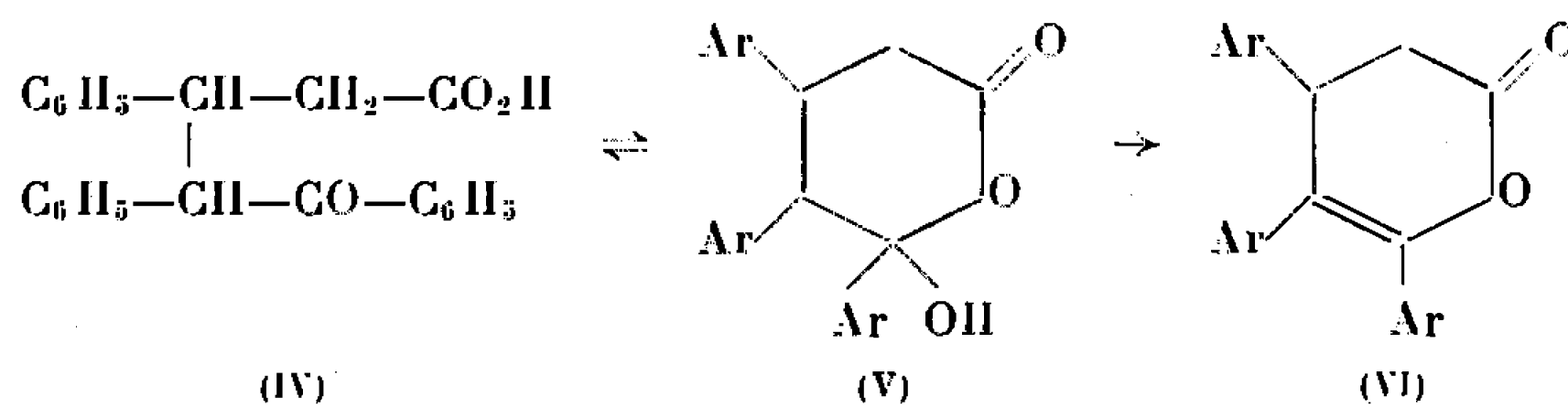
Le spectre infrarouge montre la bande du groupement  $-\text{CN}$ , l'absence de bande correspondant à la fonction  $-\text{CO}_2\text{H}$ .

Le liquide éthanolique de filtration décoloré par le charbon à douce ébullition, filtré, donne par addition d'eau un composé cristallisé F  $145^\circ\text{C}$ ; l'analyse, le spectre infrarouge montrent qu'il s'agit d'un diastéréoisomère du précédent.

Analyse : Théorie pour  $C_{23}H_{19}ON$  : calculé %, C 84,92; H 5,84; N 4,30; trouvé %, C 84,35; H 5,90; N 4,25.



3. Sous l'action de l'acide sulfurique concentré à 18° l'acide nitrile cétonique (II) donne un mélange de composé amidé neutre et de composé non azoté dont nous n'avons pu jusqu'à présent réaliser les conditions exactes de séparation. Cependant après traitement aqueux du mélange sulfurique, l'hydrolyse du produit brut, précipité et isolé, par l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° nous a conduits à un corps défini cristallisé non azoté, purifié dans l'éthanol où il est peu soluble F 256°C. Ce corps est faiblement acide. La détermination du P. M. par acidimétrie indirecte, l'analyse centésimale, correspondent à la structure d'un acide δ-cétonique (IV) : acide β, γ-diphényl γ-benzoylbutyrique (diphényl-3.4 benzoyl-4 butanoïque) envisagé sous la forme hydroxylactonique (V) qui expliquerait l'atténuation de l'acidité et l'impossibilité d'obtention de dérivés de la fonction cétone. Toutefois le spectre infrarouge (dans le bromure de potassium) ne montre pas la bande caractéristique d'un cycle hydroxylactonique ni celle qui correspond à un hydroxyle; selon les conditions du milieu il y aurait équilibre entre cette forme cyclisée et la structure acide δ-cétonique :



Analyse : Théorie pour  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$  : calculé %, C 80,21; H 5,85; trouvé %, C 79,77; H 5,88. P. M. (par retour) trouvé : 346; théorie : 344.

Soumis à l'action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium à 100° pendant 7 h, le composé (V) donne la lactone éthylénique (VI), purifiée dans l'éthanol F 136°C. Le même corps est obtenu par action de l'acide sulfurique concentré à 45° sur l'acide nitrile cétonique (II).

Le spectre infrarouge montre la bande lactonique à  $1760\text{ cm}^{-1}$  (δ-lactone insaturée).

Analyse : Théorie pour  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$  : calculé %, C 84,66; H 5,52; trouvé %, C 84,67; H 5,49. P. M. (par retour) : 328; théorie : 326.

L'acidification du liquide après le dosage acidimétrique régénère le composé (V).

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) M<sup>lle</sup> M. MESZAROS, *Thèse Doctoral de Pharmacie*, Strasbourg, 1962.

(<sup>2</sup>) M<sup>lle</sup> E. BRÄNDLI, *Thèse Doctoral de Pharmacie*, Strasbourg, 1963.

(<sup>3</sup>) J. P. SCHNEIDER et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1744.

(Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie,  
2, rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.)



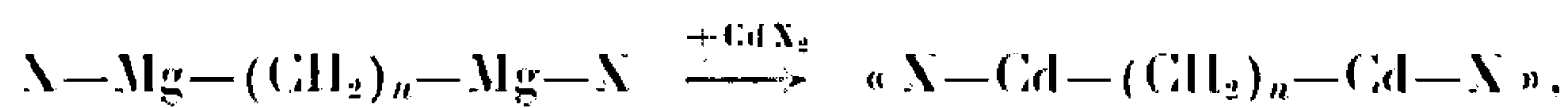
CHIMIE ORGANIQUE. — *Les organodicadmien; préparation, action sur les chlorures d'acides.* Note (\*) de MM. **GEORGES SOUSSAN** et **PIERRE FRÉON**, présentée par M. Georges Champetier.

Les organodicadmien peuvent être préparés à partir des organodimagnésien correspondants. Leur action sur les chlorures d'acides conduit aux dicétones  $R-CO-(CH_2)_n-CO-R$ .

Par analogie avec les magnésien de Grignard simples, on peut penser que les dimagnésien représentés habituellement par la formule



qu'on obtient facilement si  $n \geq 4$ , devraient permettre, lorsqu'on les traite par un halogénure de cadmium, de passer aux dicadmien correspondants. La réaction peut être schématisée par



sans préjuger de la structure réelle de tels composés, ni du rôle du solvant.

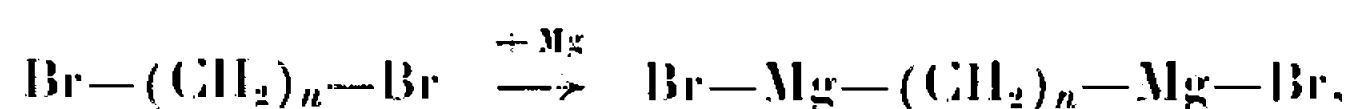
En effet, le problème de la structure réelle des cadmien simples, produit brut résultant de la même réaction sur les magnésien simples, n'étant pas définitivement élucidé, celui, plus compliqué, de la structure de dicadmien éventuels ne peut encore être abordé.

Sans nous arrêter pour l'instant à cet aspect de la question, nous avons étudié les conditions pratiques d'obtention de tels dicadmien à l'état brut, que nous représentons provisoirement par la formule



cherchant seulement à mettre en évidence la nécessité de leur formation, par l'étude de leur réactivité sur les chlorures d'acides, réactifs les plus classiques des cadmien simples, conduisant alors aux cétones.

1. *Préparation des dicadmien.* — Les dimagnésien ont été préparés à partir des dibromures, en milieu étheré :



en prenant successivement  $n = 4, 5, 6$  et  $10$ , selon les méthodes habituelles [(<sup>1</sup>) à (<sup>3</sup>)]. Ils sont dosés par iodométrie, pour déterminer la quantité d'halogénure de cadmium nécessaire pour la transformation en dicadmien. Celle-ci peut être réalisée par addition de  $CdCl_2$  ou de  $CdBr_2$ , et par chauffage à reflux, jusqu'à disparition du magnésien, contrôlée grâce au test de Gilman (cétone de Michler).



Remarquons d'abord que la réaction se présente apparemment de façons différentes selon qu'on emploie  $\text{CdBr}_2$  ou  $\text{CdCl}_2$ .

Avec  $\text{CdBr}_2$ , le milieu réactionnel conserve son aspect initial : On observe une séparation en deux phases liquides, la couche inférieure paraissant renfermer la quasi-totalité de l'organométallique. Pour être complète, la réaction nécessite l'addition d'environ 10 % de  $\text{CdBr}_2$  en excès. Avec  $\text{CdCl}_2$ , le milieu réactionnel se prend en une masse épaisse, et le test de Gilman ne disparaît que par addition d'une quantité d'halogénure environ double de la théorie.

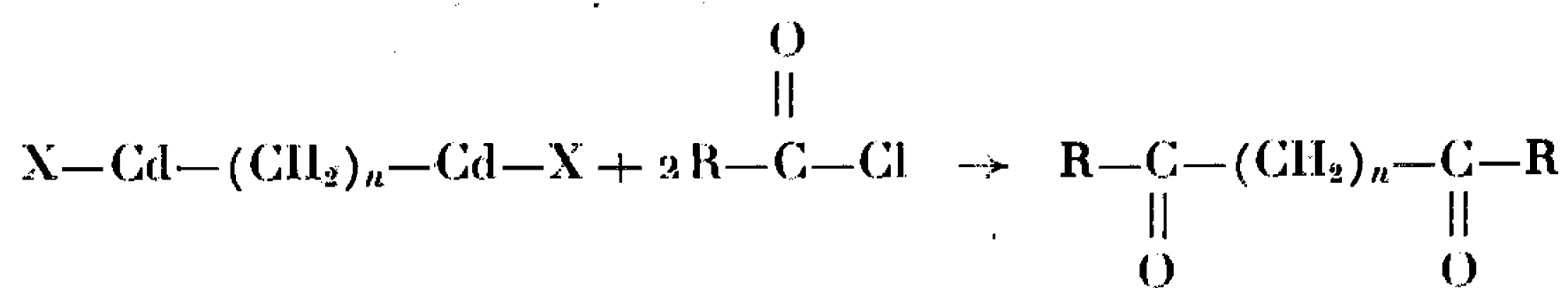
D'autre part, s'il est procédé avant addition des halogénures, au remplacement de la majeure partie de l'éther par du benzène, dans le cas de  $\text{CdBr}_2$ , le milieu réactionnel reste liquide mais devient homogène. Dans le cas de  $\text{CdCl}_2$ , le milieu réactionnel se présente alors sous la forme d'un solide finement divisé, en suspension dans un liquide, et il suffit alors d'un excès de 10 % d'halogénure comme dans le cas de  $\text{CdBr}_2$  pour obtenir la réaction complète.

Il faut signaler enfin :

1° que malgré ces apparences diverses, tous les mélanges réactionnels décrits se comportent sensiblement de la même façon, dans les réactions étudiées plus loin, vis-à-vis des chlorures d'acides. Pratiquement nous avons adopté le milieu étheré, et l'addition progressive d'un excès de 10 % de  $\text{CdBr}_2$ , suivie d'un chauffage final d'environ 1 h, nécessaire pour obtenir un test de Gilman négatif;

2° que les diverses solutions étherées ou benzéniques précédemment décrites, laissent toutes apparaître, par redroidissement progressif, des cristaux blancs, réagissant avec les chlorures d'acides, et susceptibles de correspondre aux dicadmien. L'étude de ces cristaux est en cours.

2. *Action sur les chlorures d'acides.* — Les chlorures d'acides, dissous dans l'éther, sont ajoutés en quantité représentant généralement un excès de 25 % par rapport à la quantité de dimagnésien dosé, supposé transformé quantitativement en dicadmien :



Le mélange réactionnel est chauffé 2 à 3 h au reflux, puis traité de la manière habituelle. Les dicétones sont finalement distillées ou recristallisées. Elles ont été identifiées par analyses, dérivés caractéristiques et spectres infrarouges.

Les rendements en dicétones, calculés à partir du dicadmien (supposé formé quantitativement à partir du dimagnésien dosé) sont donnés dans le tableau I.



TABLEAU I.

$n$ .....	4.	5.	6.	10.
$\text{CH}_3\text{COCl}$ .....	15 %	65 %	80 %	80 %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ .....	15 »	40 »	80 »	80 »
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ .....	20 »	75 »	85 »	85 »
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ .....	10 »	10 »	15 »	—

On voit qu'ils varient selon la valeur de  $n$  et la nature de l'acide.

Remarquons d'abord que les meilleurs rendements sont obtenus pour  $n \geq 6$ . Il en est de même de la pureté des produits bruts, avant recristallisation.

D'une façon générale on peut distinguer :

1° les dicadmiens correspondant à  $n \geq 5$  et réagissant sur les chlorures d'acides aliphatiques, et qui donnent de très bons rendements en dicétones, souvent voisins de 80 %;

2° les dicadmiens correspondant à  $n = 4$ , pour lesquels les rendements tombent à 15-20 %;

3° enfin, le cas du chlorure de benzoyle, ne conduisant qu'à des rendements de 10 à 15 %, quel que soit  $n$ .

Ces deux derniers cas présentent en effet quelques particularités.

*Dicadmiens type  $n = 4$ .* — Les mauvais rendements résultent des possibilités de réactions secondaires diverses. Si les proportions de chlorures d'acide correspondent comme précédemment à un excès de 25 %, par exemple, il se forme des composés très colorés, noircissant à l'air et mal définis. On peut y remédier en utilisant au contraire un excès de dicadmien, sans cependant que le rendement en dicétone en soit augmenté. D'autre part, on sait que les  $\gamma$ -dicétones ont une tendance à se cycliser par crotonisation intramoléculaire (<sup>1</sup>). Enfin, on note encore la formation, avec des rendements de 10 à 15 %, des dicétones :



qui peuvent prendre naissance par réaction de Würtz au stade des organométalliques : dimagnésiens ou dicadmiens. Ces dicétones ont été identifiées par analyses, dérivés caractéristiques et spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.

Malgré de nombreuses tentatives, en modifiant toutes les conditions opératoires : solvant, température, durée de contact, ordre d'introduction des réactifs, concentrations, etc., nous n'avons pas pu améliorer les rendements en  $\gamma$ -dicétones.

*Chlorure de benzoyle.* — Les faibles rendements, obtenus dans ce cas, peuvent s'expliquer d'abord par la réactivité généralement moindre du chlorure de benzoyle. Remarquons qu'on observe encore ici la formation



TABLEAU II.

	$n = 4.$	$n = 5.$	$n = 6.$	$n = 8$ (**).	$n = 10.$
$\text{CH}_3\text{—CO—(CH}_2)_n\text{—CO—CH}_3\text{.....}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{É}_{10} 114^\circ (*) \\ \text{F } 43\text{--}44^\circ \\ \text{Dioxime} \\ \text{F } 158^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (*) \\ \text{F } 49^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{F } 160^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (*) \\ \text{F } 57^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{F } 185^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 69^\circ \\ \text{Dioxime} \\ \text{F } 130^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 76^\circ \\ 2.4\text{-DNP} \\ \text{F } 152^\circ \end{array} \right.$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—CO—(CH}_2)_n\text{—CO—C}_2\text{H}_5\text{.....}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{É}_{10} 130^\circ (*) \\ \text{F } 62^\circ \\ \text{Dioxime} \\ \text{F } 99^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{É}_{13} 141^\circ (*) \\ \text{F } 68^\circ \\ \text{Dioxime} \\ \text{F } 68^\circ,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (*) \\ \text{F } 70^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{F } 188^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 79^\circ \\ \text{Disemicarbazone} \\ \text{F } 210^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 86^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{F } 142^\circ \end{array} \right.$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{—CO—(CH}_2)_n\text{—CO—C}_3\text{H}_7\text{.....}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 53^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{F } 180^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 62^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{F } 157^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 66^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{F } 138^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 73^\circ \\ \text{Disemicarbazone} \\ \text{F } 200^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 79^\circ \\ 2.4\text{-DNPH} \\ \text{huile} \end{array} \right.$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—(CH}_2)_n\text{—CO—C}_6\text{H}_5\text{.....}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 110^\circ (*) \\ \text{Dioxime} \\ \text{F } 225^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 65^\circ (*) \\ \text{Dioxime} \\ \text{F } 176^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F } 85^\circ (*) \\ \text{Dioxime} \\ \text{F } 193^\circ \end{array} \right.$	—	—

(\*) Ces dicétones sont déjà décrites dans la littérature.

(\*\*) Les dicétones de ce type sont celles obtenues comme produits secondaires dans la réaction de duplication lorsque  $n = 4$ .

de produits bruits très colorés, et qu'on isole aussi toujours un produit secondaire, identique quel que soit le type de cadmien, dont l'étude est en cours et qui correspondrait à un rendement de l'ordre de 10 à 15 %.

Les différents produits obtenus sont décrits dans le tableau II.

**Conclusion.** — Le produit brut résultant de l'action des halogénures de cadmium sur les dimagnésiens se comporte comme un dicadmien. La disparition du dimagnésien, d'abord mise en évidence par le test de Gilman, est confirmée par la limitation de la réaction sur les chlorures d'acides au stade cétone, à l'exclusion de tout composé alcoolique. La formation des dicétones  $\text{R—CO—(CH}_2)_n\text{—CO—R}$  dans ces réactions, confirme la présence intermédiaire d'un dicadmien. Le rendement global en dicétone, qui dépasse parfois 85 %, pour les deux stades réactionnels,



nécessite d'excellents rendements pour ces deux stades. Formation du dicadmien à partir du dimagnésien, et réaction du dicadmien sur les chlorures d'acides. L'étude de la structure de ces dicadmiens et de leurs propriétés sont en cours et notamment celle de leur action sur les aldéhydes.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) V. GRIGNARD et G. VIGNON, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 1358.

(<sup>2</sup>) VON BRAUN et W. SOBECKI, *Ber.*, 44, 1911, p. 1918.

(<sup>3</sup>) R. LUKES et K. BLAHA, *Chem. Listy*, 46, 1952, p. 683.

(<sup>4</sup>) E. BUTCHA et H. WEIDENGER, *Ann. Chem.*, 580, 1953, p. 109.

(<sup>5</sup>) J. COLLANGE et R. DAVID, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1248.

(<sup>6</sup>) E. BLAISE et A. KOEHLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1909, p. 681.

(Laboratoire de Synthèse organique,  
Faculté des Sciences, Bâtiment 411, Orsay, Essonne.)



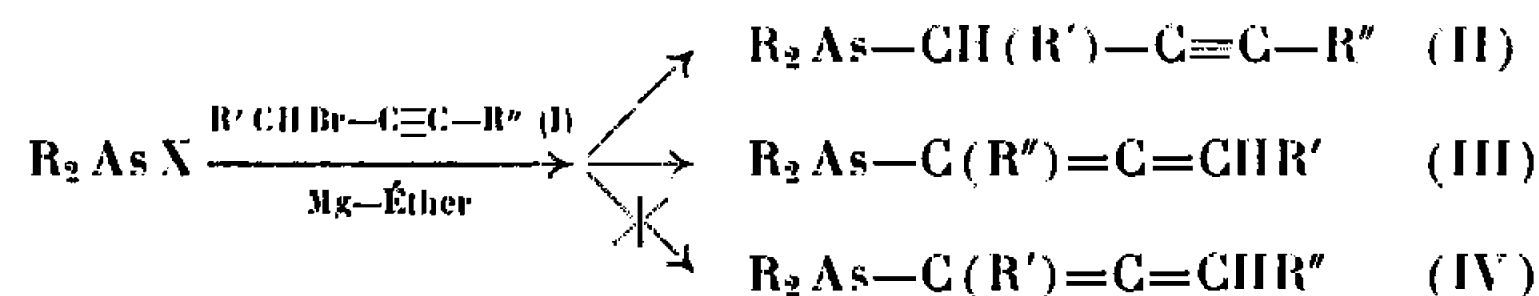
CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés propargyliques et alléniques de l'arsenic.*

Note (\*) de M. JEAN BENAÏM, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation d'arsines propargyliques  $\text{>As}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  par synthèse magnésienne à partir des halogénoarsines correspondantes s'accompagne presque toujours de la formation d'arsines alléniques  $\text{>As}-\text{C}=\text{C}=\text{C}<$  se faisant avec inversion de structure.

Les spectres R. M. N. de quelques magnésiens propargyliques sont décrits. D'autres préparations d'arsines propargyliques et alléniques à partir d'arsines sodées ou par décomposition thermique de sels d'arsonium quaternaires sont aussi mentionnées.

Les composés propargyliques et alléniques de l'arsenic n'ont pas été signalés jusqu'à présent. Ils se forment simultanément par réaction d'une halogéno-dialkyl ou diaryl arsine sur un magnésien du type propargylique.



Dans le cas des bromures substitués, l'allénique obtenu (III) correspond à une inversion de structure de la chaîne insaturée (structure établie par la résonance magnétique nucléaire).

Son isomère (IV) qui résulterait d'une prototropie n'a jamais été observé. Il n'y a pas de transformation de (II) en (III) lorsqu'on traite un mélange de ces deux arsines par un excès de magnésien correspondant. Dans le cas du magnésien du bromure de propargyle, il peut se former de petites quantités de propynylique  $\text{R}_2\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  (V) provenant d'une évolution du magnésien (1) indépendante de la réaction.

Les proportions relatives des arsines (II) et (III) varient en fonction de la nature des radicaux R, R' et R'', du sens d'introduction des réactifs, de l'excès éventuel de l'un d'eux et de la température. Un exemple caractéristique de certaines de ces variations est donné dans le tableau I.

TABLEAU I.  
(R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = H.)

Conditions réactionnelles.	Température (°C).	% (II).	% (III).
Magnésien sur excès (10 %) d'arsine.....	—30°C	45	55
Magnésien sur excès (10 %) d'arsine.....	+20°C	21	79
Arsine sur excès (20 %) de magnésien.....	+20°C	65	35

Le mode opératoire suivant a généralement été adopté pour les résultats figurant dans le tableau II : l'halogéno-arsine diluée dans 3 vol d'éther est introduite sur un léger excès (10 %) de magnésien 1,5 N (1), à température ordinaire.



TABLEAU II.

R.	R'.	R''.	% propargylique (II) (*).	% allénique (III) (*).	$\bar{\nu}$ (°C/mm Hg).	Rdt global (%).
$C_6H_5...$	H	H	89 (**)	11 (**)	110/10 <sup>-2</sup>	75
$C_2H_5...$	H	H	85	15	56/14	55
$C_6H_5...$	CH <sub>3</sub>	H	65	35	120/10 <sup>-2</sup>	65
$C_2H_5...$	CH <sub>3</sub>	H	27	73	64/14	45
$C_6H_5...$	H	CH <sub>3</sub>	82,5	17,5	120/10 <sup>-2</sup>	70
$C_2H_5...$	H	CH <sub>3</sub>	30	70	62/14	50
$C_6H_5...$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100	0	125/10 <sup>-2</sup>	70
$C_2H_5...$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80	20	72/14	60

(\*) Les proportions relatives de (II) et (III) ont été déterminées par résonance magnétique nucléaire lorsque  $R = C_6H_5$  et par chromatographie en phase gazeuse lorsque  $R = C_2H_5$ . Le dosage chimique de l'hydrogène acétylénique n'est pas satisfaisant, car les composés (II) et (III) se dégradent assez rapidement à l'air ou en présence de bases pour donner de l'acide arsinique  $R_2As(O)OH$ .

(\*\*) L'aluminique du bromure de propargyle réagit également sur la diphenylchlorarsine pour donner un mélange de 80 % de (II), 20 % de (III) et des traces de (V).

L'hydrolyse est effectuée quelques minutes après la fin de l'introduction de l'halogéno-arsine.

L'étude du mécanisme de formation des arsines (II) et (III) pose le problème de la structure des magnésiens de départ. Celle-ci a déjà été déterminée par spectrographie infrarouge [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] : les magnésiens sont alléniques lorsque  $R' = H$  et  $R'' = H$  ou  $R' = CH_3$  et  $R'' = H$  alors qu'on peut avoir à la fois la forme propargylique et la forme allénique lorsque  $R' = H$  et  $R'' = CH_3$ .

Ces données n'ont pas permis de proposer un mécanisme satisfaisant, et une étude en résonance magnétique nucléaire, susceptible de fournir des renseignements complémentaires a été envisagée. Dans le tableau III sont données les valeurs des déplacements chimiques et éventuellement des couplages observés pour quelques magnésiens.

Ces premiers résultats permettent de remarquer que la résonance magnétique nucléaire ne semble mettre en évidence, dans tous les cas, qu'une

TABLEAU III.

Bromé de départ.	Magnésiens $\delta_{RMN}$ (10 <sup>-6</sup> ).		J (Hz).
$BrCH_2-C\equiv CH$ .....	$(CH_2)$ { doublet 3,16	$(CH)$ { triplet 4,52	7
$BrCH_2-C\equiv C-CH_3$ .....	$(CH_2)$ { quadruplet 1,45	$(CH_3)$ { triplet 1,71	3
$BrCH(CH_3)C\equiv C-CH_3$ .....	$(CH_3)$ { doublet 1 1,53	$(CH_3)$ { doublet 2 1,73	{ doublet 1 7 { doublet 2 2,5
$BrCH_2-C\equiv C-C_6H_5$ .....	$(CH_2)$ { 3,05		-

L'appareil utilisé est un Varian A 60 et le tétraméthylsilane a été pris comme référence interne.

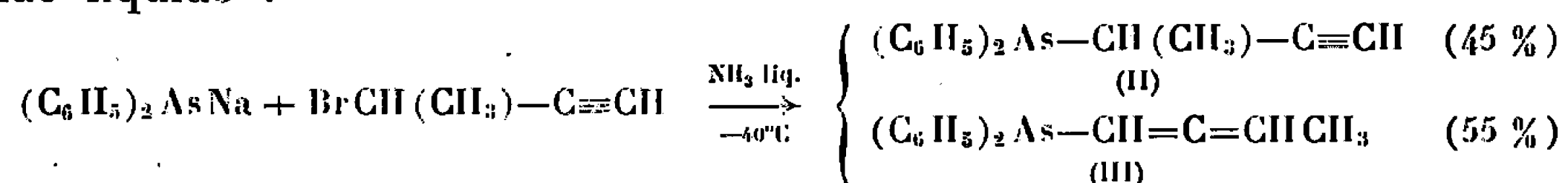
Les magnésiens ont été étudiés à température ordinaire, en solutions étherées (1,5 à 2 N) soigneusement centrifugées.



seule forme de magnésien. Celle-ci pourrait être la résultante d'un équilibre rapide entre les deux formes présentes : propargylique et allénique. Dans la série allylique un même genre d'équilibre a pu être prouvé sans ambiguïté <sup>(4)</sup>.

Deux autres méthodes de préparation des arsines propargyliques et alléniques ont été examinées :

1° Réaction d'arsines sodées <sup>(5)</sup> sur des dérivés bromés dans l'ammoniac liquide :



Cette réaction ne donne que 40 % de rendement global, car il se forme une quantité importante d'acide arsinique  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$ .

Le propargylique (II) résulte d'une réaction  $\text{S}_\text{N}_2$  et l'allénique (III) se formant avec une inversion de structure résulte d'une réaction  $\text{S}_\text{N}'_2$ .

2° Décomposition thermique des sels d'arsonium quaternaires propargyliques  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}^+(\text{R}''')-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'']\text{X}^-$  (VI) dont la préparation et quelques propriétés ont été donnés précédemment <sup>(6)</sup>.

Les sels (VI) pour lesquels  $\text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5$  ont été chauffés sous un vide de  $10^{-2}$  mm de mercure jusqu'à une température supérieure à leur point de fusion ( $t > 200^\circ\text{C}$ ). On recueille, d'une part des fractions très volatiles qui sont analysées par chromatographie en phase gazeuse et, d'autre part, des produits distillés qui sont analysés par résonance magnétique nucléaire. Les résultats qui ont été obtenus sont résumés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Sels d'arsonium (VI) décomposés.	Arsines tertiaires obtenues (%).	Dérivés bromés obtenus (%).	Rdt global (%).
$\text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'' = \text{H},$ $\text{X} = \text{Br} \dots\dots\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_2\text{H}_5 : \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} : \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}=\text{C}=\text{CH}_2 : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BrCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} : \\ \text{BrCH}=\text{C}=\text{CH}_2 : \\ \text{BrC}_2\text{H}_5 : \end{array} \right.$	87
$\text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'' = \text{CH}_3,$ $\text{X} = \text{Br} \dots\dots\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_2\text{H}_5 : \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BrCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} : \\ \text{BrC}_2\text{H}_5 : \end{array} \right.$	98
$\text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5,$ $\text{X} = \text{Br} \dots\dots\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_2\text{H}_5 : \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BrCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 : \\ \text{BrC}_2\text{H}_5 : \end{array} \right.$	90

(\*) Séance du 28 février 1966.

(1) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, (13), 1, 1956, p. 161.

(2) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.

(3) CH. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. B. GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 26, 1959, p. 679.

(4) G. M. WHITESIDES, J. E. NORDLANDER et J. D. ROBERTS, *Disc. Faraday Soc.*, 34, 1962, p. 185.

(5) F. G. MANN et B. B. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4544.

(6) J. BENAÏM, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1996.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la Chimie du ferrocène*. Note (\*) de MM. ALAIN DORMOND, JEAN-PIERRE RAVOIX et JEAN DECOMBE, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de nouveaux dérivés du ferrocène par condensation de la ferrocylacétylacétone et du ferrocylmalonate d'éthyle avec le bromacétate d'éthyle, le chlorure de benzyle et l'iodométhylate de diméthylaminométhylferrocène. Les composés obtenus peuvent être saponifiés en acides cyclisables par l'anhydride trifluoracétique en molécules homo- ou hétéropontées, selon des règles précédemment établies, en fonction de leur structure. L'un d'eux est un composé spirannique, le premier qui ait été décrit dans la chimie du ferrocène.

1. L' $\alpha$ -ferrocylacétylacétone décrite précédemment <sup>(1)</sup> se condense, après sodation, avec le bromacétate d'éthyle en donnant, avec un rendement de 59 %, l'ester  $\beta$ ,  $\beta$ -diacétyl-ferrocénylbutyrique (I) sous la forme de beaux cristaux prismatiques brun orangés, F 87° (de l'éther de pétrole).

La saponification de (I) conduit avec un rendement de 80 % à l'acide  $\beta$ -acétyl-ferrocénylbutyrique, gros cristaux brun foncés, F 149-150° (II) (de l'éther + éther de pétrole), qui se cyclise sous l'action de l'anhydride trifluoracétique utilisé dans le chlorure de méthylène en ferrocéno-2.3 acétyl-5 cyclohexène-2 one-1 (III) cristallisé en paillettes jaunes brillantes, F 59° (de l'éther + éther de pétrole). Le rendement n'est que de 23 %.

*Analyse.* —  $C_{16}H_{16}O_2Fe$ , calculé %, H 6,08; C 64,85; Fe 18,91; trouvé %, H 5,67; C 64,38; Fe 18,50.

2. La même série d'opérations conduite avec le ferrocylmalonate d'éthyle préparé d'après Hauser et Lindsay <sup>(2)</sup> et le bromacétate d'éthyle, donne d'abord une huile rouge qui n'a aucune tendance à cristalliser, mais qu'on peut considérer comme étant en grande partie de l'ester  $\alpha$ -carboxy  $\alpha$ -ferrocylsuccinique. En effet, traitée par la potasse alcoolique, elle est saponifiée en acide correspondant (IV), aiguilles jaunes pâles, F<sub>dec</sub> 247°.

*Dosage de Fe.* —  $C_{16}H_{16}O_6Fe$ , calculé %, Fe 15,55; trouvé %, Fe 15,38.

*Masse moléculaire (électrotitration).* — Calculée : 360; trouvée : 358. Tous les essais de cyclisation de cet acide ont été négatifs et ont conduit à une destruction totale du produit.

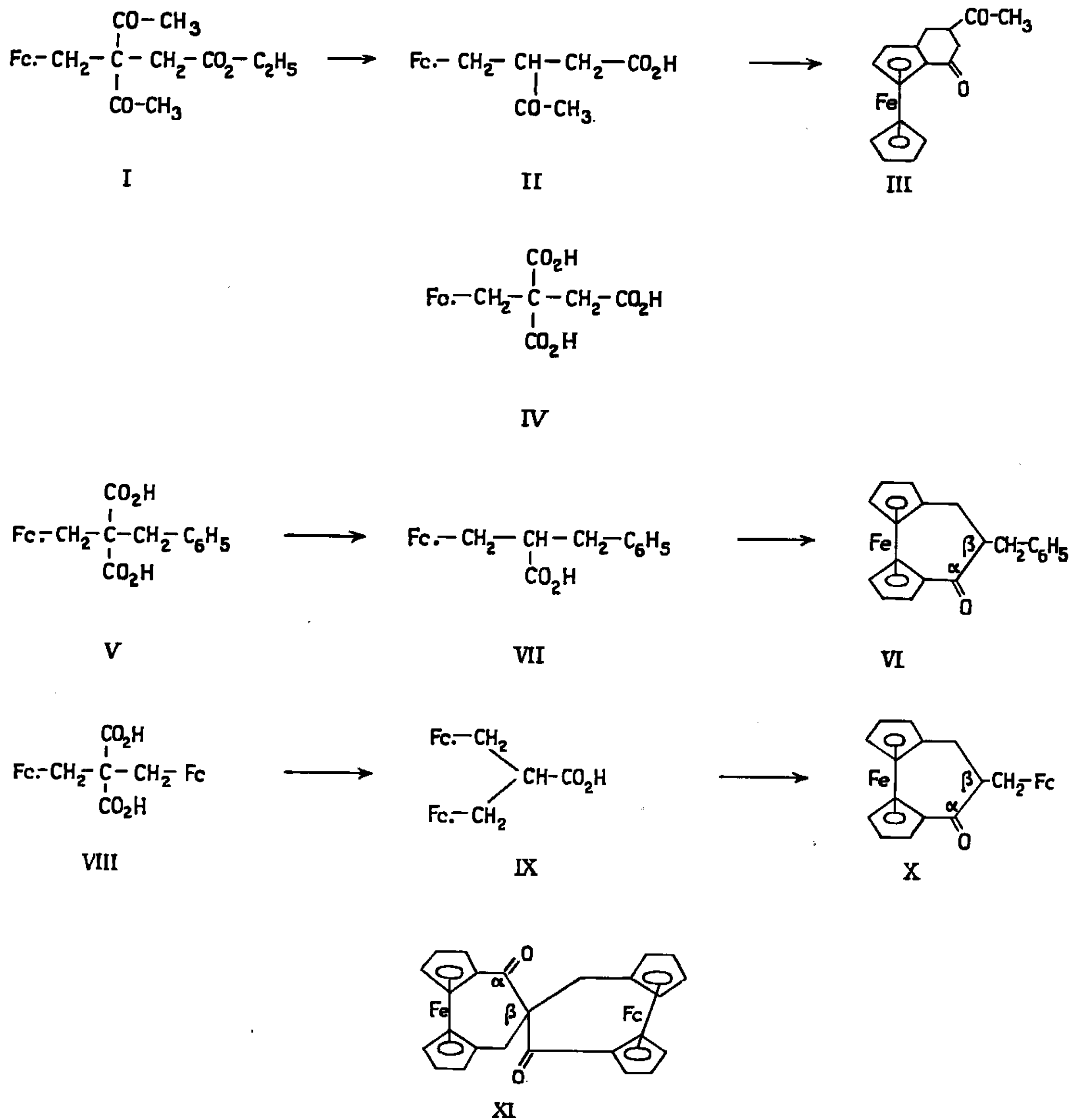
3. Le ferrocylmalonate d'éthyle sodé se condense également avec le chlorure de benzyle en donnant une huile qui ne cristallise pas, mais qui doit être considérée comme étant le ferrocyl-benzyl-malonate d'éthyle, car traitée par la potasse alcoolique, elle donne l'acide correspondant (V), petits cristaux jaunes fondant instantanément à 221° avec décomposition (de l'éther).

*Analyse.* —  $C_{21}H_{20}O_4Fe$ , calculé %, H 5,10; C 64,28; Fe 14,28; trouvé %, H 5,63; C 64,67; Fe 14,45.

Lorsqu'on traite cet acide par l'anhydride trifluoracétique dans le but de le cycliser, on observe une très importante décomposition et l'on n'isole



qu'une très faible quantité de ( $\alpha$ -céto  $\beta$ -benzyl-triméthylène)-1.1' ferro-cène (VI), F 141° (de l'hexane). Ce composé se présentant sous l'aspect de paillettes rouge orangées a pris naissance à partir de l'acide ferrocylbenzyl-acétique (VII) formé intermédiairement par décarboxylation de l'acide (V).



**Nota :** Dans ces formules le symbole Fc. représente le radical ferrocényle.

Mais cet acide (VII) peut s'obtenir dans de bien meilleures conditions en soumettant directement le diacide (V) à l'action de la chaleur vers 200° jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On obtient ainsi l'acide ferrocylbenzyl-acétique sous la forme de petits cristaux orangés, F 138° avec un rendement de 90 %.

Ce dernier traité par l'anhydride trifluoracétique dans le chlorure de méthylène se cyclise en (VI) avec un rendement de 79 %.



*Analyse.* —  $C_{20}H_{18}OFe$ , calculé %, H 5,45; C 72,72; Fe 17,03; trouvé %, H 5,88; C 72,24; Fe 16,97.

4. Le ferrocylmalonate d'éthyle sodé se condense molécule à molécule avec l'iodométhylate de diméthylaminométhylferrocène dissous dans le diméthylformamide, en diferrocylmalonate d'éthyle se présentant sous l'aspect d'aiguilles jaunes, F 138°, obtenu avec un rendement de 74,5 %.

La saponification transforme cet ester en acide diferrocylmalonique (VIII) avec un rendement de 84 %. Le produit obtenu dans les conditions de la réaction contient deux molécules d'eau de cristallisation. Après séjour à l'étuve à 110°, on obtient l'acide anhydre, F 234°.

*Masse moléculaire (électrotitration).* —  $C_{24}H_{24}O_4Fe_2$ , calculée : 500; trouvée : 499.

Chauffé à 165° l'acide (VIII) se décarboxyle en donnant avec un rendement de 88 % l'acide diferrocylacétique (IX), F 164°.

*Analyse.* —  $C_{24}H_{24}O_2Fe_2$ , calculé %, H 5,26; C 63,16; Fe 24,56; trouvé %, H 5,70; C 63,41; Fe 24,40.

L'acide (IX) se cyclise par l'anhydride trifluoracétique avec un rendement de 80 % en ( $\alpha$ -céto  $\beta$ -ferrocyltriméthylène)-1.1' ferrocène (X) F 218° (de l'éther).

*Analyse.* —  $C_{24}H_{22}OFe_2$ , calculé %, H 5,02; C 65,75; Fe 25,57; trouvé %, H 5,06; C 66,02; Fe 25,60.

En faisant agir directement l'anhydride trifluoracétique sur l'acide diferrocylmalonique dans le chlorure de méthylène à l'ébullition on obtient, à côté de beaucoup de goudrons, deux produits cristallisés :

a. des paillettes brun rouges qui, après recristallisation dans l'éther fondent à 218° et sont identiques à (X) (épreuve de mélange et spectre infrarouge), rendement 30 %.

b. des cristaux d'un rouge intense très peu solubles dans le chlorure de méthylène, insolubles dans l'éther et dont l'analyse correspond au bis [( $\alpha$ -céto-triméthylène)-1.1' ferrocène- $\beta$ ,  $\beta$ ] spiranne (XI), obtenu avec un rendement de 12 %, F 291°.

*Analyse.* —  $C_{28}H_{20}O_2Fe_2$ , calculé %, H 4,31; C 64,64; Fe 24,14; trouvé %, H 4,54; C 64,16; Fe 23,95.

Ce dernier composé est le premier spiranne signalé dans la chimie du ferrocène.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) J. DECOMBE, A. DORMOND et J. P. RAVOUX, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4289.

(<sup>2</sup>) C. R. HAUSSER et J. K. LINDSAY, *J. Org. Chem.*, 22, n° 10, 1957, p. 1246.







1. *Maillon optiquement actif avec le groupe  $\text{NH}_2$  libre.* — La figure 1 présente le dichroïsme circulaire de quatre aminoacylglycines. Pour l'ensemble de ces dipeptides dont le maillon optiquement actif porte la fonction basique libre, le dichroïsme d'amplitude variable est positif et centré à 200 nm ( $\text{m}\mu$ ). Il rappelle celui des acides aminés que nous avons publié par ailleurs (<sup>2</sup>). Toutefois, le rapprochement en ce qui concerne les intensités est moins direct, particulièrement pour la leucine et la lysine dont les amplitudes augmentent respectivement de 1,55 à 7,8 et de 0,92 à 5,6 lorsque ces aminoacides entrent dans le dipeptide. Cette forte variation

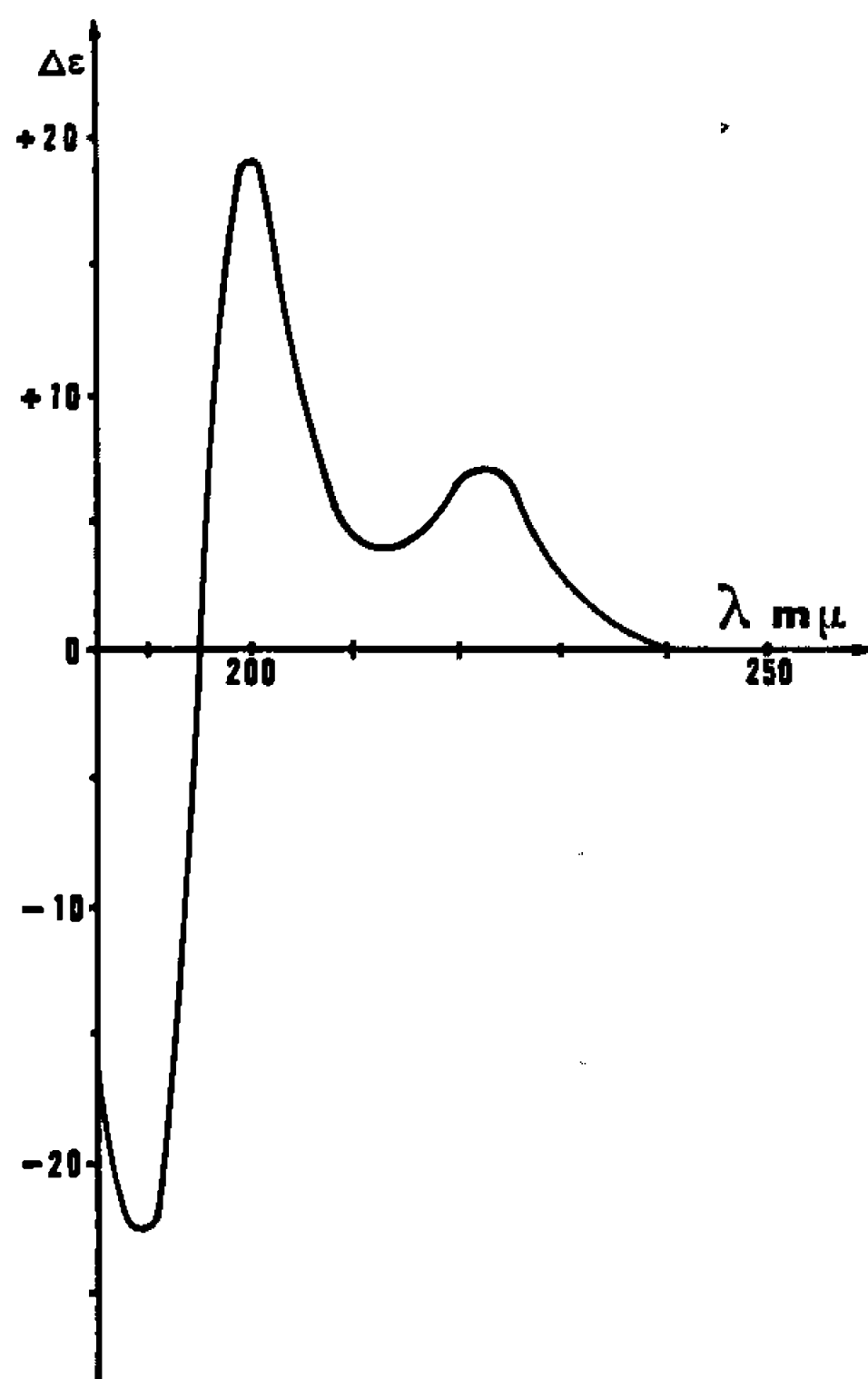


Fig. 3.

Fig. 3. — Glycyl-L-tyrosine.

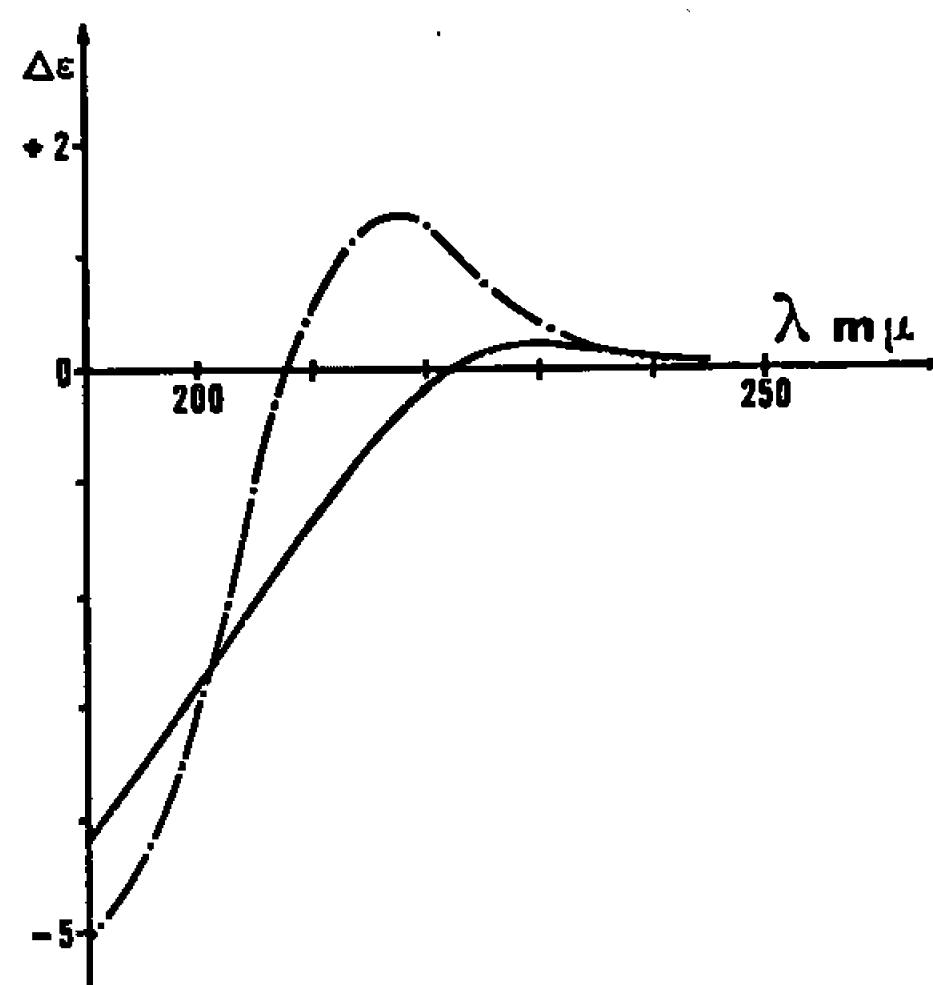


Fig. 4.

Fig. 4. — L-Histidyl-L-leucine.

—— courbe expérimentale; — · — · — courbe calculée.

trouve en partie son origine dans le passage du groupe  $\text{CO}_2\text{H}$  de l'acide au groupe amide. Cette observation nous est suggérée par l'étude de l'acide glutamique que nous avons faite (<sup>1</sup>), la transformation du groupe carboxylique en  $\alpha$  de la fonction amine en groupe amide multipliant l'amplitude du dichroïsme par 3. Ici, le facteur de multiplication est beaucoup plus grand; il révèle une interaction non négligeable du groupe glycine sur le dichroïsme de l'acide aminé actif, bien que la séparation entre la glycine et le carbone actif soit relativement importante.

2. *Maillon optiquement actif avec le groupe  $\text{CO}_2\text{H}$  libre.* — En ce qui concerne ces dipeptides, le dichroïsme circulaire pour sa partie la plus



intense, située vers 195 nm (*fig. 2*), est de signe *opposé* à celui décrit ci-dessus. A côté de ce maximum principal, il apparaît un maximum positif beaucoup plus faible aux alentours de 225 nm. L'aspect général de la courbe rappelle celui de l'acide poly- $\alpha$ -L-glutamique sous forme désordonnée (<sup>3</sup>). En conséquence, le fort maximum négatif est attribué à la transition  $N \rightarrow V$ , du groupe amide et le maximum positif à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du même groupe (<sup>4</sup>). L'intensité de la transition  $N \rightarrow V$ , concernant un chaînon dans l'acide polyglutamique est beaucoup plus importante que celle que nous observons dans le dipeptide. Ceci vient du fait que, dans la macromolécule polypeptidique, l'influence des chaînons terminaux est négligeable et qu'on mesure la contribution d'un chaînon

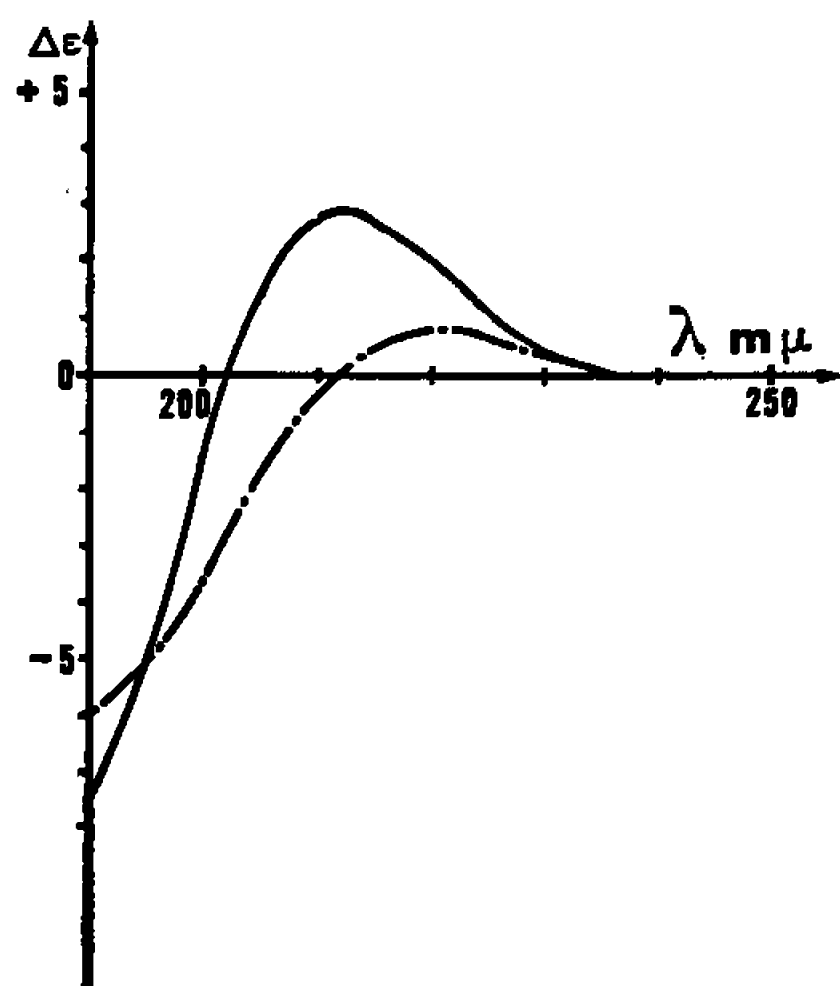


Fig. 5.

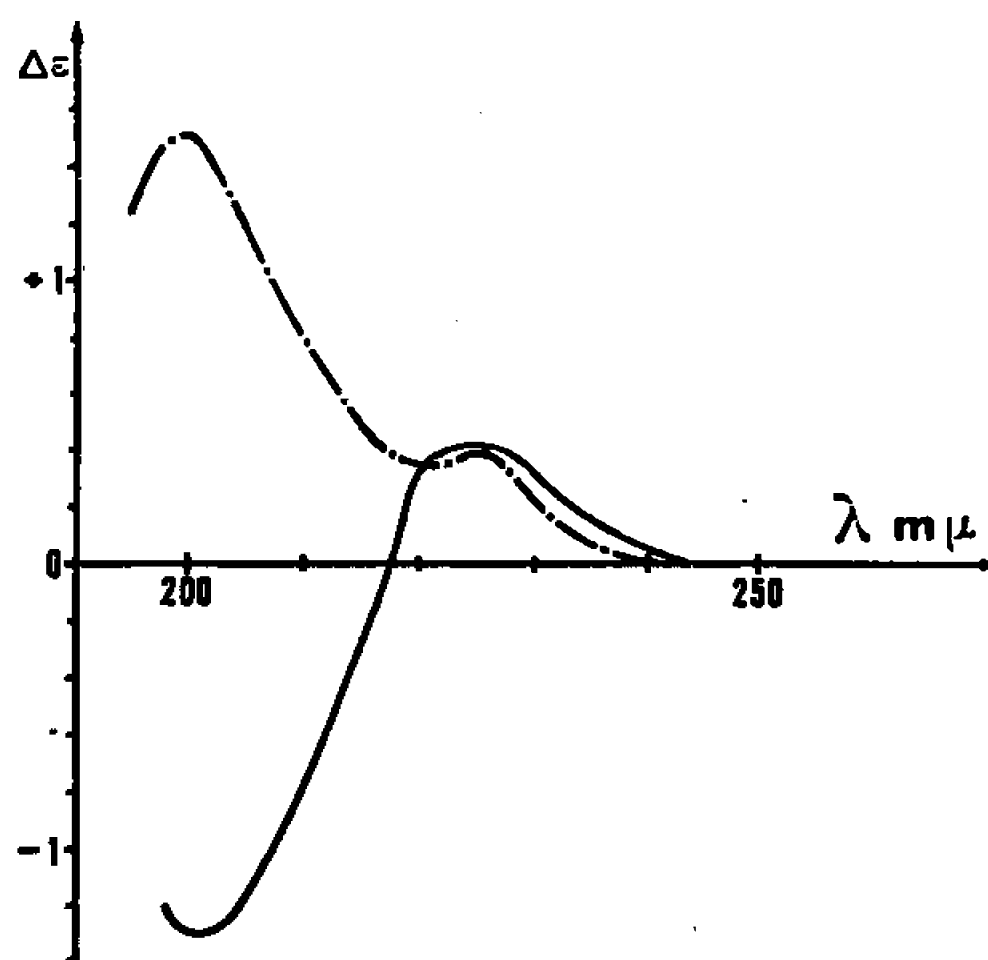


Fig. 6.

Fig. 5. —  $\gamma$ -L-Glutamyl-L-leucine.

—— courbe expérimentale;      - - - - courbe calculée.

Fig. 6. — Acide L-lysyl-L-glutamique.

—— courbe expérimentale;      - - - - courbe calculée.

endo, y compris les interactions avec les voisins. Ainsi, les chaînons terminaux possédant la fonction carboxyle libre, présentent un dichroïsme similaire de celui des chaînons endo mais d'intensité beaucoup plus faible.

Le cas de la glycyl-tyrosine a été aussi examiné car la tyrosine est un aminoacide fréquemment rencontré dans les protéines. La courbe obtenue est présentée dans la figure 3. Elle a peu de point commun avec les autres, car l'activité optique du groupe phényle est loin d'être négligeable et domine celle de la liaison peptidique. Quelques légères différences, vers 275 nm, entre le dichroïsme du dipeptide et celui de la tyrosine montrent que, malgré l'éloignement, il existe une interaction entre les deux chromophores dans le dipeptide.

3. *Interaction entre deux maillons voisins.* — L'existence de cette interaction vient d'être signalée lors de l'étude des aminoacides terminaux. Elle est de nouveau mise en évidence lorsqu'on détermine l'activité optique de



dipeptides composés d'acides aminés dont l'étude précédente a permis de connaître la contribution en l'une ou l'autre position. En l'absence d'interaction, le dichroïsme résultant devrait être la somme de ceux des deux composants. On peut voir qu'il n'en est rien (*fig. 4, 5 et 6*). Dans certains cas (acide L-lysyl-L-glutamique), la différence est si grande que le signe même du dichroïsme ne peut être prévu. De toute manière, dans les trois cas présentés, la différence dépasse de beaucoup les limites d'erreurs de la méthode.

L'écart observé pour la  $\gamma$ -L-glutamyl-L-leucine mérite d'être signalé. En effet, dans ce dipeptide, le groupe aminoacide de la partie glutamique est très éloigné du centre actif de la leucine; pourtant, l'activité optique de cette dernière est certainement modifiée puisqu'on n'observe pas d'additivité dans le dipeptide correspondant. C'est donc que l'influence d'un groupe voisin n'est pas liée à la présence proche d'un centre actif. Dans ces conditions, lors de l'étude de la contribution des acides aminés terminés par  $\text{CO}_2\text{H}$  dans le dipeptide, la substitution du groupe glycyle ne doit pas être sans effet.

Une remarque similaire a déjà été faite précédemment pour les groupes terminés par  $\text{NH}_2$ . Par conséquent, la glycine, malgré son absence d'activité optique, ne permet pas de mettre en évidence à l'état pur la contribution des acides aminés terminaux dans les dipeptides. Il serait sans doute préférable d'utiliser l'amide de l'acide aminé pour l'étude de la position avec groupe basique libre, et le N-formyle pour celle de la position avec groupe acide libre.

En bref, ces observations ouvrent de grandes possibilités pour l'analyse de peptides plus complexes. Néanmoins, la présence d'interactions fortes entre les maillons oblige à effectuer une étude préalable de nombreux dipeptides formés de paires variées d'acides aminés.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 842.

(<sup>2</sup>) M. LEGRAND et R. VIENNET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 679.

(<sup>3</sup>) M. LEGRAND et R. VIENNET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4277.

(<sup>4</sup>) G. M. HOLZWARTH (*Thèse*, 1964, Harvard University), University Microfilm, n° 65-5479.

(102, route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.)



# ERRATUMS.

(Comptes rendus du 15 novembre 1965.)

Note présentée le 4 octobre 1965, de MM. *N. P. Péntcheff* et *G. Nikolov*,  
Recherches sur le système tungstate de sodium-oxalate de sodium :

Page 4120, 7<sup>e</sup> ligne, au lieu de  $\bar{n}_{0,c_4}^H (\log h)$ , lire  $\bar{n}_{c_4,0_4}^H (\log h)$ .

» » 3<sup>e</sup> ligne à partir du bas, au lieu de

$$\frac{E}{l} = \bar{\varepsilon}_{ox} \cdot C_{ox} = \bar{\varepsilon}_w \cdot C_w + \bar{\varepsilon}_{w-ox} \cdot C_{w-ox} = \bar{\varepsilon} \cdot C_{wO_4^-}.$$

lire

$$\frac{E}{l} - \bar{\varepsilon}_{ox} \cdot C_{ox} = \bar{\varepsilon}_w \cdot C_w + \bar{\varepsilon}_{w-ox} \cdot C_{w-ox} = \bar{\varepsilon} \cdot C_{wO_4^-}.$$



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Catalyse sur polychélates*. Note (\*) de M<sup>me</sup> **JACQUELINE GALLARD-NECHTSCHIEIN**, MM. **ROBERT SALLE** et **PHILIPPE TRAYNARD**, présentée par M. Louis Néel.

Certains polychélates obtenus à partir du bis-(hydroxy-8 quinolyl)-4 méthane et de sels de divers métaux sont catalyseurs de la réaction de décomposition du protoxyde d'azote.

Les travaux de Keier et coll. (1) ont mis l'accent sur les propriétés catalytiques et semi-conductrices des polychélates sans qu'aucune corrélation entre ces deux propriétés n'ait du reste pu apparaître. Les réactions étudiées par ces auteurs sont la décomposition de l'eau oxygénée et la décomposition de l'hydrazine. Il nous a paru utile d'étudier le comportement des polychélates dans une autre réaction, classiquement catalysée par les semi-conducteurs minéraux (2) et, comme nous l'avons démontré récemment, sensible à l'action d'une autre classe de polymères, les polymères conjugués comportant des électrons non appariés (3).

*Étude physicochimique des catalyseurs.* — L'étude a été effectuée sur une famille de polychélates dotés d'une bonne stabilité thermique, les polychélates du bis-(hydroxy-8 quinolyl)-4 méthane, décrits par Horowitz (4). Les réactions de polymérisation ont été conduites dans le diméthylformamide, en utilisant comme sels métallique de départ les acétates. Cinq polychélates de métaux différents ont ainsi été synthétisés, correspondant aux ions de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ .

Les résultats de l'analyse élémentaire sont consignés dans le tableau I

TABLEAU I.

Polychélate de	Carbone %		Hydrogène %		Azote %		Eau de constitution (moles/at. métal).
	théor.	trouvé.	théor.	trouvé.	théor.	trouvé.	
Cobalt.....	57,65	55,6	4,04	5,2	7,08	6,99	2
Cuivre.....	62,72	62,6	3,30	3,9	7,70	7,65	0
Manganèse.....	58,31	58,4	4,09	4,2	6,97	7,01	1
Nickel (*). ....	63,60	63,5	3,35	4,2	7,81	7,50	1
Zinc.....	59,45	60,2	3,65	4,4	7,30	7,32	1

(\*) Cette analyse a été effectuée sur l'échantillon déshydraté.

Le degré d'hydratation dépend du métal entrant dans le nœud chélatique et a été déterminé par des études thermogravimétriques sous vide à 150°C. La thermostabilité (fig. 1) est convenable pour une utilisation de ces produits comme catalyseurs. Un thermogramme isotherme effectué



à 250°C sous vide montre qu'après une perte de poids inférieure à 1 %, et correspondant vraisemblablement au départ des dernières traces d'impuretés adsorbées, la stabilité est remarquable (aucune perte de poids enregistrée sous un vide de  $10^{-3}$  mm de mercure). Les poudres obtenues ont des surfaces spécifiques développées (tableau II, colonne 2). Les courbes de répartition poreuse indiquent une macroporosité importante (fig. 2).

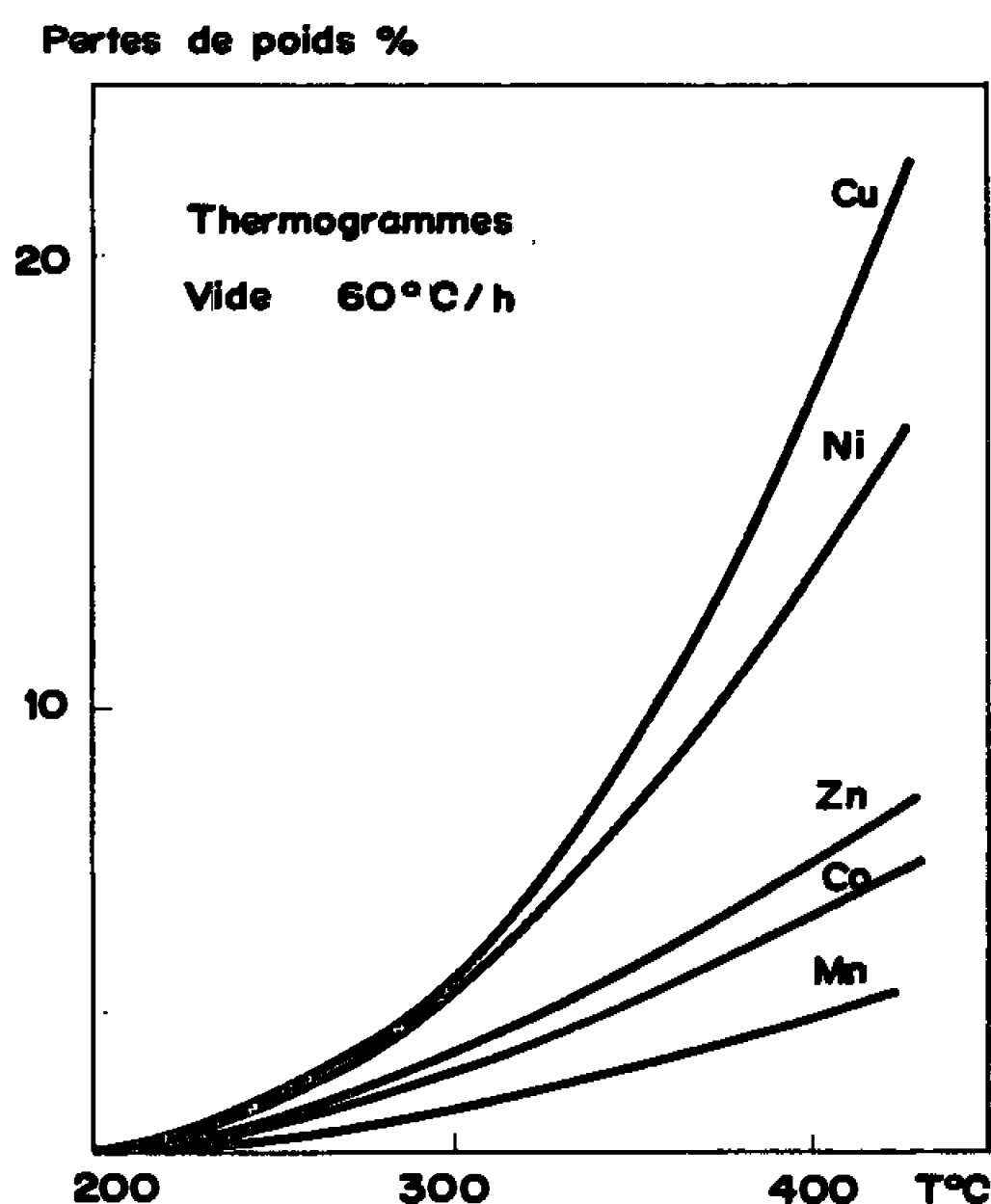


Fig. 1.

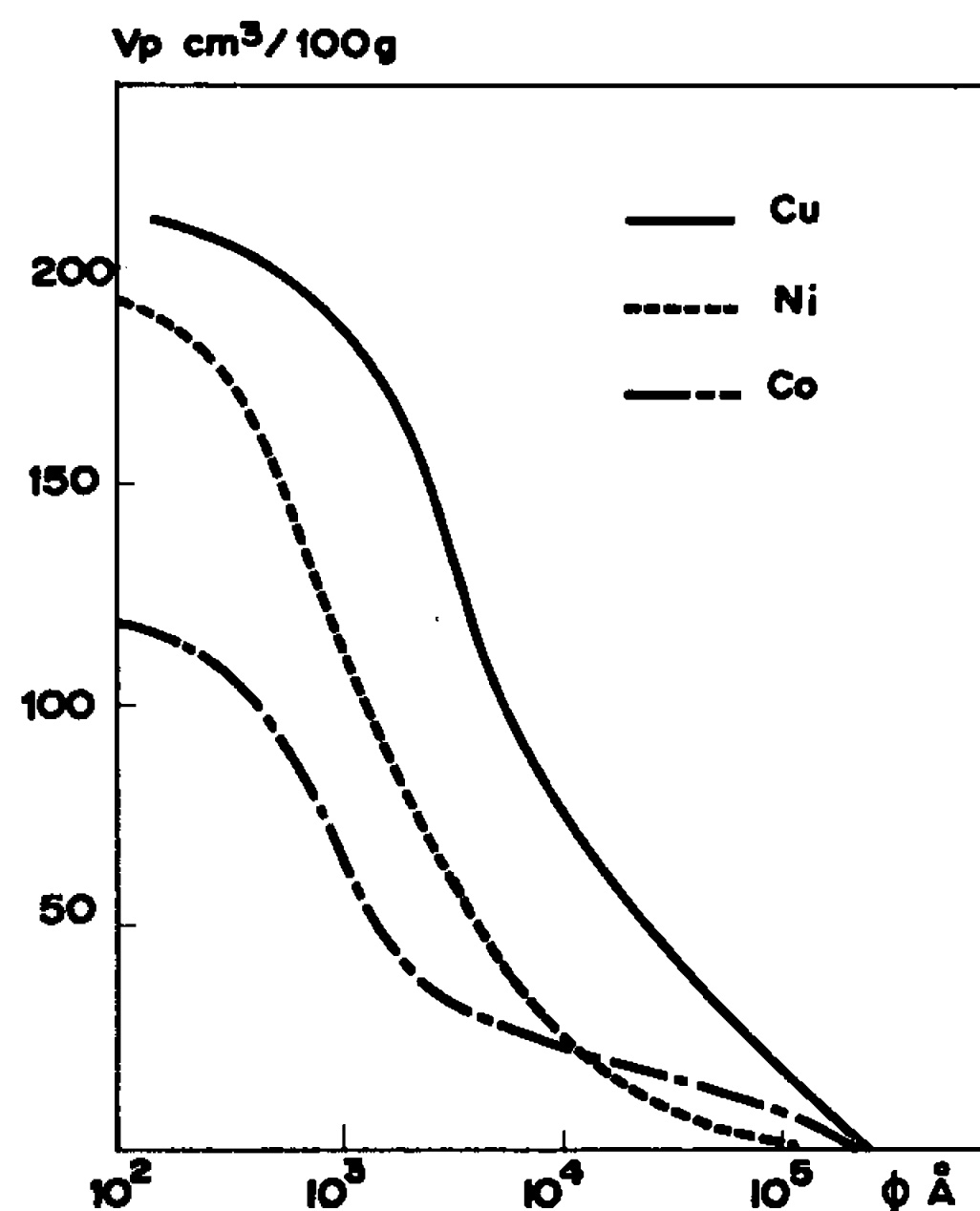


Fig. 2.

*Activité catalytique.* — L'étude de la décomposition du protoxyde d'azote a été menée suivant la méthode décrite dans une publication antérieure (3). La cinétique de la réaction a pu être étudiée en vitesse initiale entre 200 et 300°C. Pour les différents polychélates, l'ordre de la réaction par rapport au N<sub>2</sub>O est 1. Ceci permet de comparer l'activité catalytique de ces catalyseurs par une simple détermination de la vitesse initiale pour une pression donnée de N<sub>2</sub>O et à une température fixe (tableau II, colonne 3). La valeur significative est la vitesse rapportée à l'unité de surface du catalyseur

TABLEAU II.

Polychélate de	Surface (m²/g).	$10^9 V_0$ (moles.s <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (PN <sub>2</sub> O : 622 mm; $t = 270^\circ\text{C}$ ).	$10^{12} \cdot \frac{S}{V_0}$ (moles.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ).	E Kc (mole <sup>-1</sup> ).
Cobalt.....	122	5,0	41	$31 \pm 3$
Cuivre.....	197	18,6 (*)	94	$26 \pm 2$
Manganèse.....	119,5	4,1	34	$36 \pm 3$
Nickel.....	55,5	1,6	29	—
Zinc.....	92,2	$\leq 0,2$	$\leq 2$	—

(\*) Cette valeur a été extrapolée à partir de mesures effectuées à températures inférieures à 250°C.



(tableau II, colonne 4). L'énergie d'activation de la réaction a été déterminée pour les trois polychélates les plus actifs (tableau II, colonne 5).

On remarque que les énergies d'activation sont comparables à celles qu'on trouve pour la décomposition du protoxyde d'azote par les semi-conducteurs minéraux de type NiO <sup>(\*)</sup>. L'énergie d'activation et le facteur de fréquence paraissent dépendre de façon significative de la nature du métal chélaté. Les différents métaux se classent par activité décroissante dans l'ordre suivant :  $\text{Cu} \gg \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Zn}$ . Cet ordre d'activité a été comparé à celui qu'ils présentent dans la décomposition de l'eau oxygénée. Pour cette étude, nous avons suivi par mesure volumétrique de l'oxygène formé la décomposition à 50°C et à pH 7 d'une solution à 1 volume d'eau oxygénée. Leur activité, ramenée à l'unité de surface se classe de la manière suivante :  $\text{Co} > \text{Mn} \gg \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$ . Il est donc évident que la semi-conductivité ne peut être l'explication unique de l'activité catalytique des polychélates.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) N. P. KEIR, *Congrès de catalyse*, Amsterdam, 1964, North Holland Publishing Company, 2, 1965, p. 1021.

(<sup>2</sup>) J. E. GERMAIN, *Catalyse hétérogène*, Dunod, Paris, 1959.

(<sup>3</sup>) J. GALLARD, M. NECHTSCHIN, M. SOUTIF et PH. TRAYNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2209.

(<sup>4</sup>) E. HOROWITZ et T. P. PERROS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 139.

(<sup>5</sup>) J. GALLARD, TH. LAEDERICH, R. SALLE et PH. TRAYNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2204.

(<sup>6</sup>) K. HAUFFE, *Advances in Catalysis*, 7, 1955.

(Département de Recherche de l'Institut Français du Pétrole  
et Centre d'Études nucléaires de Grenoble,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les possibilités du dosage des groupes de surface du carbone par l'iodure de potassium en milieu diméthylformamide.*

Note (\*) de M. **RENÉ VIGNAUD**, présentée par M. Louis de Broglie.

On essaye de déterminer les limites du dosage des groupes oxydants de la surface du carbone en examinant les phénomènes d'oxydoréduction se produisant en présence d'une solution d'iodure de potassium dans le diméthylformamide anhydre.

Nous avons montré <sup>(1)</sup> que l'iodure de potassium, en milieu diméthylformamide anhydre (DMF), réduit les groupes de surface du carbone et que ces groupes fixent des cations potassium  $K^+$  au cours de la réaction. L'iode apparu forme un complexe  $KI_3$  avec l'iodure résiduel <sup>(2)</sup>. L'évolution de la solution peut donc être suivie par potentiométrie sur une électrode de platine poli. Tant que l'iodure est en excès devant l'iodure apparu, l'électrode de platine indique la tension du système  $KI_3/KI$ . Puis, lorsque le point équivalent est dépassé, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus d'iodure libre, l'électrode indique la tension du système  $I_2/KI_3$ .

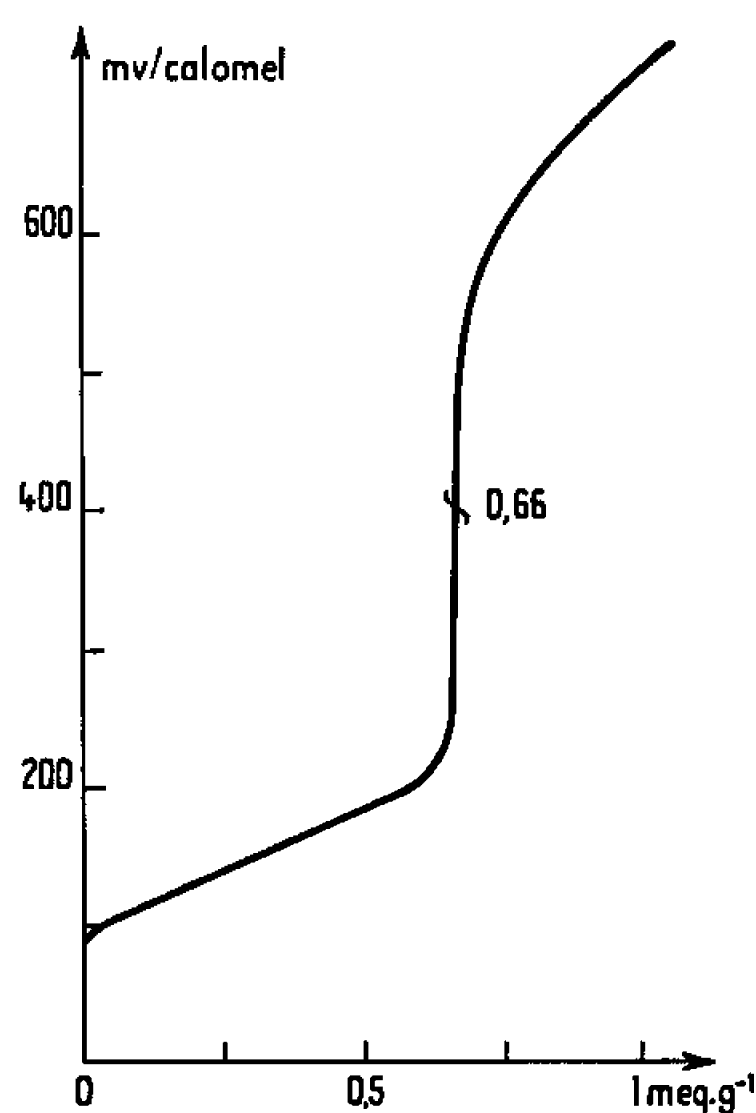


Fig. 1.

Afin de reproduire cette évolution de la solution au cours du dosage d'échantillons de carbone préalablement oxydés, nous avons mesuré la tension de l'électrode de platine plongée dans des mélanges iode/iodure en solution DMF, tels que la concentration totale de l'élément iode soit maintenue constante.

Dans la figure 1, nous avons porté en ordonnées la tension mesurée sur l'électrode de platine et en abscisses les milliéquivalents oxydants qui auraient provoqué la transformation de l'iodure en iode à partir d'une



solution N/10 d'iodure de potassium dans la DMF. L'évolution de la tension d'électrode traduit le dosage de l'iodure par l'iode. On observe en effet une inflexion pour 0,66 méquiv, c'est-à-dire : lorsqu'une mole d'iode reste en présence d'une mole d'iodure, composition correspondant au complexe  $I_3K$ .

Les deux systèmes suivent la loi de Nernst :

$$E_1 = E_{01} + 0,029 \text{ Log } \frac{(I_2)^3 (K^+)^2}{(KI_3)^2},$$

$$E_2 = E_{02} + 0,029 \text{ Log } \frac{(KI_3) (K^+)^2}{(KI)^3}.$$

Nous remarquons que la tension du système sera non seulement modifiée par l'oxydation de l'iodure, mais aussi par l'adsorption des cations  $K^+$  par le carbone lors de sa réduction.

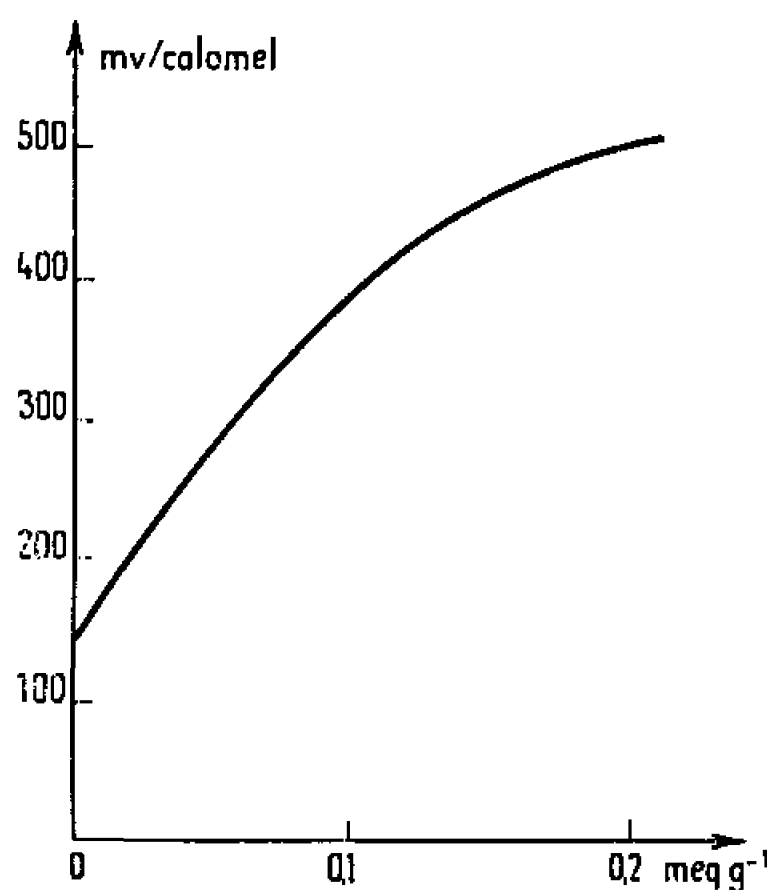


Fig. 2.

Nous avons tenté de situer la tension du carbone durant sa réduction par la solution d'iodure de potassium. Pour cela nous avons mesuré la tension de carbones à divers degrés d'oxydation. Nous nous sommes placé dans des conditions semblables en ion potassium, en utilisant une solution M/10 de nitrate de potassium dans la DMF.

La figure 2 montre l'évolution de la tension mesurée sur une électrode constituée du carbone à étudier en fonction de son degré d'oxydation.

La réduction des groupes de surface du carbone ne se fait complètement et avec une vitesse appréciable que si l'écart de tension électrochimique entre le carbone et la solution est suffisant. Il y a donc intérêt à ce que le carbone reste en présence du couple  $I^-/I_3^-$  dans la zone du premier palier de la figure 1. Il faut donc éviter que l'iodure de potassium soit entièrement complexé.

Nous avons vérifié que des carbones de faible degré d'oxydation jusqu'à 0,3 méquiv.g<sup>-1</sup> sont aisément et complètement réduits par une solution N/10 d'iodure de potassium.



Avec des carbones fortement oxydés la formation d'iode est suffisante pour qu'apparaisse le couple  $I_3^-/I_2$ . Les difficultés rencontrées dans ce cas sont soulignées par le tableau suivant dans lequel nous avons figuré le pouvoir oxydant d'un même échantillon de carbone en fonction de l'excès d'iodure ajouté et de la tension redox de la solution.

Poids de carbone pour 20 cm <sup>3</sup> IK sat. (g).	Pouvoir oxydant (méquiv.g <sup>-1</sup> ).	Potentiel de la solution (mV).
1,00.....	0,413	+ 5,1
0,750.....	0,444	+ 1,4
0,500.....	0,480	— 7
0,250.....	0,625	— 44
0,100.....	0,718	—144

Le pouvoir oxydant mesuré variant selon les proportions de carbone et d'iodure, il apparaît que, pour être correct, le dosage des groupes de sur-

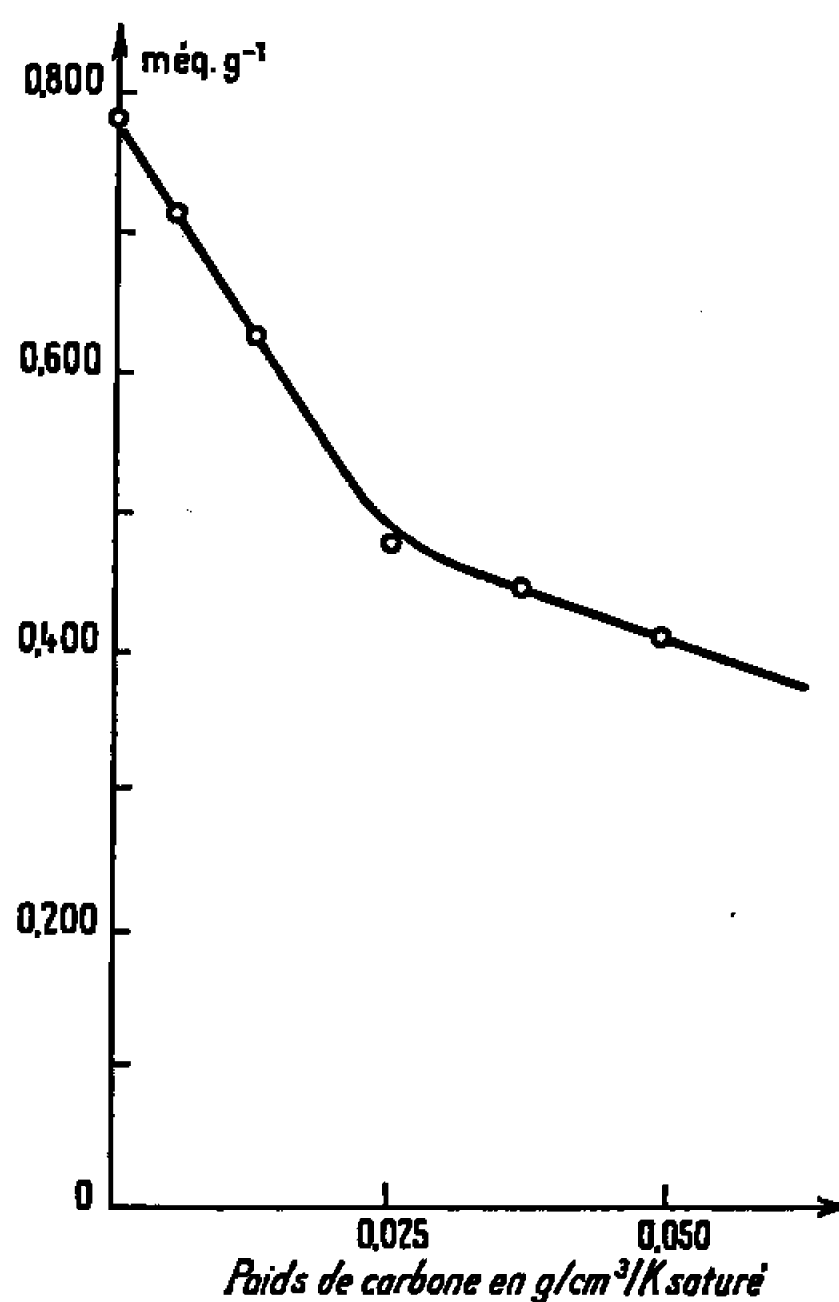


Fig. 3.

face du carbone par une solution d'iodure de potassium saturé dans la DMF devrait être effectué par extrapolation jusqu'à des poids de carbone nuls.

Une telle extrapolation apparaît dans la figure 3 construite à partir des données du tableau précédent.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) R. VIGNAUD et J. BRENET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3362; R. VIGNAUD, *Ibid.*, 261, 1965, p. 4739.

(<sup>2</sup>) M<sup>mes</sup> MYLÈNE BRÉANT et CHR. SINICKI, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5016; V. PLICHON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 287; J. DESBARRES, *Ibid.*, 1961, p. 502.

(Centre de Recherches de la Société « Les Piles Wonder »,  
77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine-Saint-Denis.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de quelques complexes mercuriques dans le diméthylformamide*. Note (\*) de M<sup>me</sup> MYLÈNE BRÉANT et M. NGUYEN VAN KIET, présentée par M. Georges Champetier.

Le tracé des vagues polarographiques relatives à l'oxydation du mercure en présence de chlorure, bromure, iodure, thiourée, thiocyanate et acide thioglycolique met en évidence dans le diméthylformamide l'existence de complexes du mercure II. L'analyse des vagues et l'étude de leur déplacement conduisent à la détermination de la formule et de la constante de dissociation des complexes formés. A force ionique 0,1, nous avons obtenu, à  $\pm 0,2$  unité près, les valeurs de pK suivantes : 39,6 pour  $\text{Hg}(\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2$ , 36,6 pour  $\text{HgI}_4^{2-}$ , 35,2 pour  $\text{HgBr}_4^{2-}$ , 32,9 pour  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , 26,5 pour  $\text{Hg}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^{2+}$  et 22,5 pour  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ .

Nous avons également déterminé le pK correspondant à la première acidité de l'acide thioglycolique dans le diméthylformamide :  $9,25 \pm 0,1$  à force ionique 0,1.

Nous nous sommes proposé de déterminer la formule et la constante de dissociation de quelques complexes mercuriques dans le diméthylformamide (DMF). J. K. Gorman <sup>(1)</sup> a montré que l'oxydation du mercure dans ce solvant conduisait directement aux ions mercuriques selon la réaction



La seule étude de complexes mercuriques dont nous ayons eu connaissance est celle de P. H. Given et M. E. Peover <sup>(2)</sup> qui ont mis en évidence l'existence des complexes  $\text{HgI}_4^{2-}$  et  $\text{HgCl}_4^{2-}$  et calculé la constante de stabilité de  $\text{HgI}_4^{2-}$  :  $6,2 \cdot 10^{38}$ .

L'instabilité des solutions mercuriques dans le DMF <sup>(3)</sup> nous a conduits à étudier, à l'aide d'un polarographe à trois électrodes, la formation des complexes par polarographie anodique; en effet, cette méthode basée sur l'analyse des courbes d'oxydation du mercure en présence d'agent complexant  $\text{X}^-$  n'est pas tributaire de la stabilité des ions  $\text{Hg}^{2+}$ . Son application nécessite uniquement que le système  $\text{Hg}/\text{HgX}_n^{(n-2)-}$  soit rapide.

Nous avons opéré à force ionique constante en milieu  $\text{LiClO}_4$ , 0,1 M ou  $\text{HClO}_4$ , 0,1 N selon le complexe étudié. En effet, les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique étant forts dans le DMF, donc totalement dissociés, la formation des complexes correspondants est indépendante du pH : leur étude peut être effectuée en milieu neutre non tamponné. Il en est de même pour l'étude du complexe avec la thiourée dont la formation ne libère pas de proton.

En revanche, la formation du complexe avec l'acide thioglycolique libère un proton par molécule d'acide; il est donc indispensable d'opérer en milieu tamponné et comme le complexe, très stable, se forme dès les



milieux acides, nous avons pu travailler en solution  $\text{HClO}_4$ , 0,1 N. C'est aussi le milieu que nous avons retenu pour l'étude du complexe thiocyanique bien que nous ayons vérifié que  $\text{SCN}^-$  était, dans le DMF comme dans l'eau, l'anion d'un acide fort : nous avons constaté en effet que le système  $\text{Hg}/\text{Hg}(\text{SCN})_a^{(a-2)-}$  n'était rapide qu'en milieu acide.

En l'absence d'agent complexant, l'oxydation du mercure correspond à une courbe  $i = f(E)$  (fig. 1, courbe 10) d'équation :  $E = E_{\text{Hx}} + 0,029 \log i$  quel que soit le milieu ( $\text{HClO}_4$ , 0,1 N ou  $\text{LiClO}_4$ , 0,1 M) utilisé.

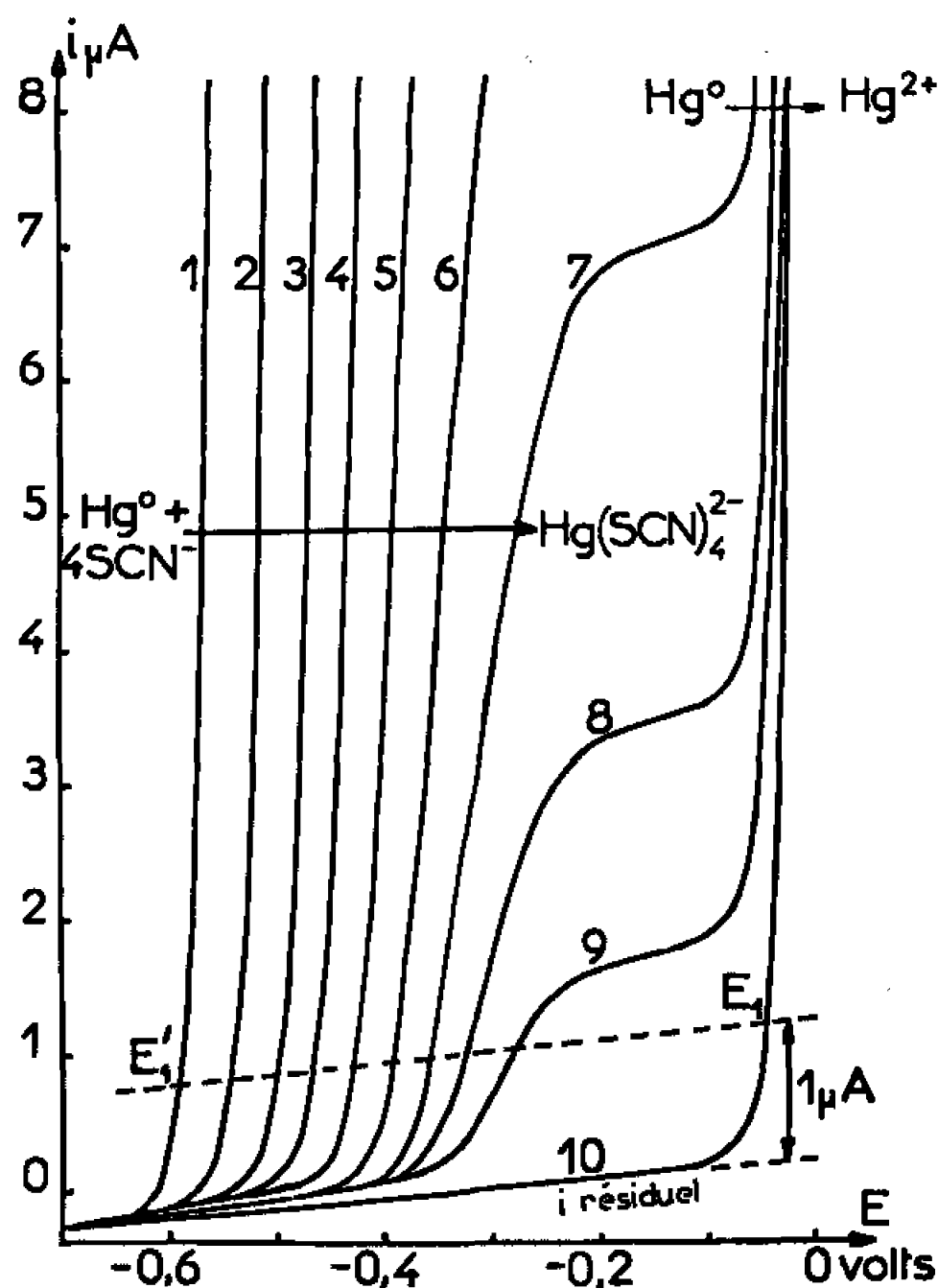
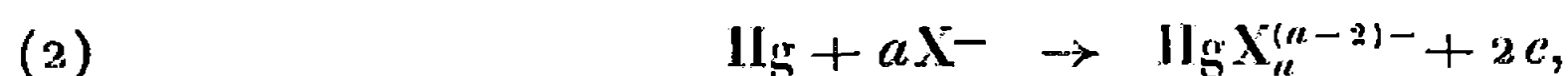


Fig. 1. — Courbes intensité-potential d'oxydation du mercure en présence de  $\text{SCN}^-$  en milieu  $\text{HClO}_4$ , 0,1 N.

Électrode de référence :  $\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}$ , 0,01 M en milieu  $\text{HClO}_4$ , 0,1 N.

Courbe 1 : $\text{SCN}^- = C = 0,1 \text{ M}$ ;	Courbe 6 : $\text{SCN}^- = C/32$ ;
» 2 : $\text{SCN}^- = C/2$ ;	» 7 : $\text{SCN}^- = C/64$ ;
» 3 : $\text{SCN}^- = C/4$ ;	» 8 : $\text{SCN}^- = C/128$ ;
» 4 : $\text{SCN}^- = C/8$ ;	» 9 : $\text{SCN}^- = C/256$ ;
» 5 : $\text{SCN}^- = C/16$ ;	» 10 : $\text{SCN}^- = 0$ .

En présence d'agent complexant, la réaction (1) d'oxydation du mercure devient :



avec

$$K = |\text{Hg}^{2+}| \cdot |\text{X}^-|^a / |\text{HgX}_a^{(a-2)-}|.$$

Une faible concentration de  $\text{X}^-$  pourra limiter le courant d'oxydation, on obtiendra alors (fig. 1, courbes 7 à 9) une vague d'équation (4)

$$E' = E_{1/2\text{an}} + 0,029 \log \frac{i}{(i_d - i)^a}.$$



Si l'on introduit en solution la quantité d'ions mercuriques nécessaire pour complexer entièrement  $X^-$ , on observe l'apparition d'une vague cathodique, de potentiel de demi-vague  $E_{1/2_{cat}}$ , et qui correspond à la réduction du complexe  $HgX_a^{(a-2)-}$ . La comparaison des valeurs  $E_{1/2_{an}}$  et  $E_{1/2_{cat}}$  permet de juger de la rapidité du système  $Hg/HgX_a^{(a-2)-}$ .

Les transformées  $E' = f[\log i / (i_d - i)^a]$  sont des droites de pentes différentes suivant les valeurs 1, 2, 3, ... attribuées à  $a$ . La formule du complexe est déterminée par la valeur de  $a$  qui donne à la transformée une pente de 29 mV/un. log. (valeurs  $a_1$  du tableau I).

TABLEAU I.

Agent complexant.	Milieu.	$a_1$ .	$a_2$ .	Formule.	pK.
Thioglycolate.....	HClO <sub>4</sub> , 0,1 N	2	2,1	Hg(HS—CH <sub>2</sub> —CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	39,6
Iodure.....	LiClO <sub>4</sub> , 0,1 N	4	4,0	HgI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	36,6
Bromure.....	»	4	4,1	HgBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35,2
Chlorure.....	»	4	3,8	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	32,9
Thiourée.....	»	4	3,75	Hg[SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	26,5
Thiocyanate.....	HClO <sub>4</sub> , 0,1 N	4	4,15	Hg(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22,5

Lorsque la concentration  $|X^-|$  croît, la limitation des vagues n'est plus observée dans le domaine d'intensité étudié et l'on obtient des courbes croissantes (fig. 1, courbes 1 à 6) dont l'équation (3) traduit le fait que  $i$  est négligeable devant  $i_d$  :

$$E' = E_{Hg} + 0,029 \log K - 0,029a \log |X^-| + 0,029 \log i.$$

Pour une valeur donnée de l'intensité, 1  $\mu$ A par exemple, l'électrode dont le potentiel était  $E_1$  en milieu non complexant prend le potentiel  $E'_1$  en milieu complexant. La différence  $\Delta_1 = E_1 - E'_1$  varie en fonction de  $\log |X^-|$  selon une droite de pente 0,029  $a$  et d'ordonnée à l'origine 0,029  $\log K$ , d'où la formule (valeurs  $a_2$  du tableau I) et la constante de dissociation du complexe.

Remarquons que l'application de cette méthode à l'étude du thioglycolate ne donne pas directement la constante *vraie* du complexe, mais une constante *apparente* fonction du pH. Un calcul simple montre que, dans ce cas :

$$pK = \frac{\Delta_1}{0,029} - 2pH + 2pK_1,$$

$K_1$  étant la première constante de dissociation de l'acide thioglycolique. Nous avons déterminé  $K_1$  en suivant, à l'aide d'une électrode de verre à remplissage de DMF, la neutralisation de l'acide par la soude alcoolique et nous avons obtenu

$$pK_1 = 9,25 \pm 0,1 \quad \text{à force ionique } 0,1$$

(la deuxième acidité n'est pas titrable dans ces conditions).



L'ensemble des valeurs déterminées pour les différents complexes figure au tableau I. Les résultats concernant les complexes chlorhydriques et iodhydriques sont en bon accord avec ceux de Given et Peover.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) J. K. GORMAN, *Thèse*, Univ. Mic., 58-7254.

(2) P. H. GIVEN et M. E. PEOVER, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1602.

(3) M<sup>me</sup> M. BRÉANT et NGUYEN VAN KIET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3638.

(4) I. M. KOLTHOFF et C. S. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1405.

(5) C. J. NYMAN, D. K. ROE et D. B. MASSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4191.

(Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,  
Institut National des Sciences appliquées,  
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône).



SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE APPLIQUÉE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des rotations de l'ammoniac en solution.* Note (\*) de MM. **JACQUES CORSET**, **PHAM VAN HUONG** et **JEAN LASCOMBE**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'analyse de la forme des bandes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  de l'ammoniac en solution montre que, dans les solvants non polaires, la molécule d'ammoniac conserve ses trois degrés de liberté de rotation. Dans les solvants formant des complexes avec le doublet libre de l'azote, seule la rotation autour de l'axe ternaire est permise. Dans les solvants accepteurs de protons, toutes les rotations sont inhibées. La barrière de potentiel à la rotation autour de l'axe ternaire de l'ammoniac dans le chloroforme est évaluée.

Ces dernières années, plusieurs auteurs ont montré que les petites molécules conservent, dans certains solvants, des possibilités de rotation; la forme de leurs bandes d'absorption dans l'infrarouge moyen rappelle en effet l'enveloppe d'une structure de vibration-rotation (<sup>1</sup>). Récemment ces conclusions ont été confirmées par Datta et Barrow, qui ont observé dans l'infrarouge lointain une bande attribuée aux rotations pures des halogénures d'hydrogène et de l'ammoniac dans quelques solvants non polaires (<sup>2</sup>). Quand les petites molécules sont des rotateurs symétriques, dont le plus faible moment d'inertie est dirigé selon l'axe de symétrie, les bandes de vibrations « parallèles » sont souvent fines en solution, tandis que les bandes « perpendiculaires » présentent une base large; les rotations autour des axes perpendiculaires à l'axe de symétrie semblent ainsi totalement inhibées; par contre, celles qui s'effectuent autour de cet axe restent possibles (<sup>3</sup>). De nombreux auteurs ont tenté, à partir des spectres infrarouges, d'évaluer les barrières de potentiel à la rotation [(<sup>4</sup>) à (<sup>6</sup>)].

Dans le cadre d'une étude des interactions moléculaires entre l'ammoniac et les solvants organiques, nous avons analysé la forme des bandes des vibrations fondamentales de cette molécule en fonction de la nature du solvant. Nos résultats expérimentaux pour quelques solutions diluées choisies à titre d'exemple sont reproduits sur la figure 1.

Dans l'hexane, de part et d'autre des bandes de déformation « parallèle »  $\nu_2$  et « perpendiculaire »  $\nu_4$ , la persistance d'ailes de rotation est très nette. Ce solvant, à cause de son opacité, ne permet pas l'examen des vibrations de valence, mais ces dernières peuvent être étudiées dans les fluorocarbures, qui interagissent encore moins que les hydrocarbures avec le soluté. Dans le perfluorocyclobutane liquide sous pression par exemple, on observe des ailes autour de la bande de valence perpendiculaire  $\nu_3$ ; pour la bande  $\nu_1$ , à cause du recouvrement, l'analyse n'est pas possible. On peut néanmoins conclure que, dans les solvants où les interactions sont faibles, les rotations persistent autour des différents axes d'inertie.



Avec les solvants chlorés non polaires les interactions sont un peu plus fortes et il y aurait même, selon Datta et Barrow, formation de complexes par transfert de charge grâce au doublet de l'azote (<sup>7</sup>), les ailes sont moins intenses que dans les carbures mais elles persistent à la fois pour les bandes parallèles et perpendiculaires.

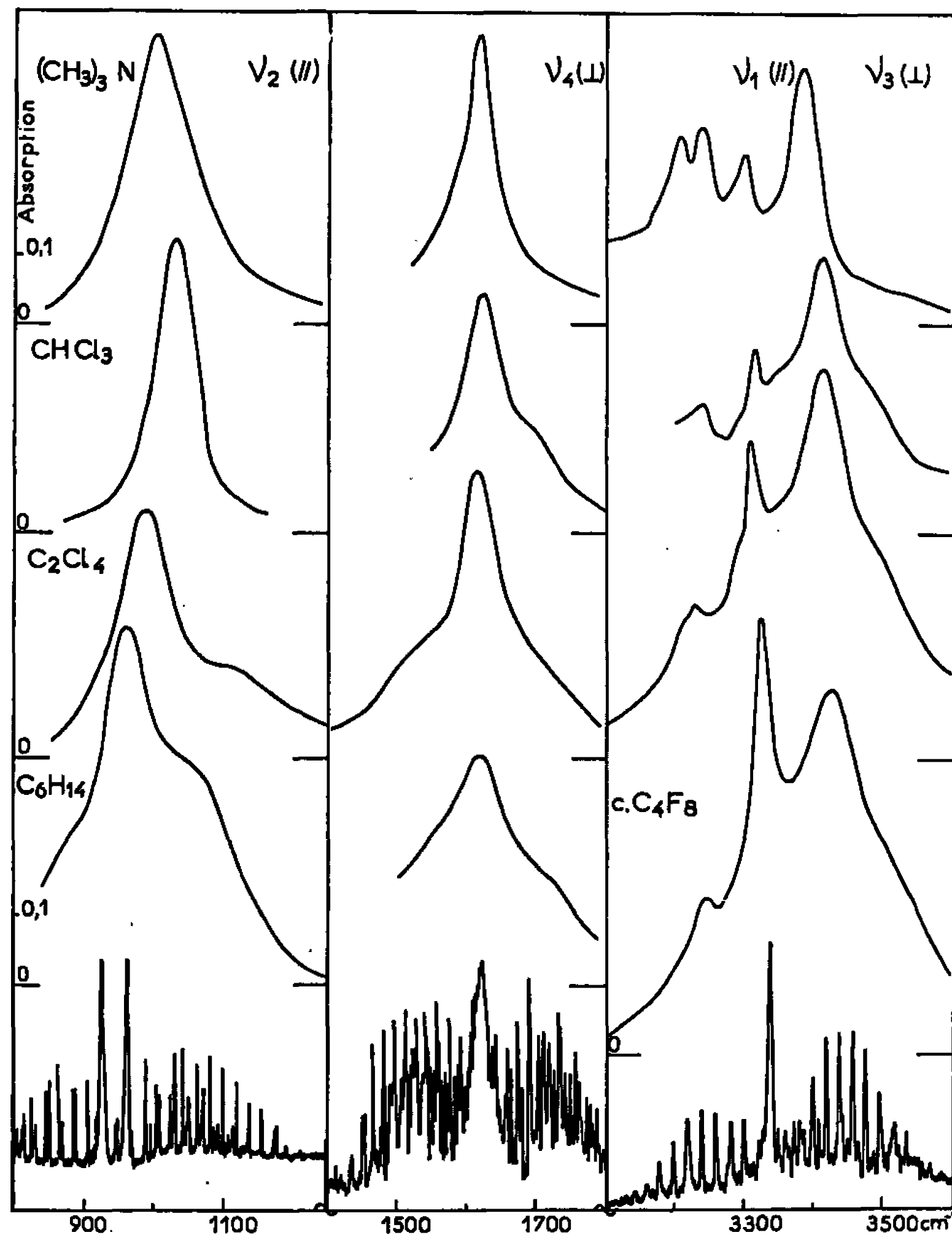


Fig. 1. — Forme des bandes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  de l'ammoniac en solution dans différents solvants.

Spectromètre PE 421. Réseaux 300 et 100 traits/mm.

$\nu_3$  et  $\nu_1$  :  $l = 0,3$  à  $0,5$  cm;  $c = 0,4$  à  $0,2$  mole/l

$\nu_4$  :  $l = 0,1$  »  $c = 0,3$  »

$\nu_2$  :  $l = 0,1$  »  $c = 0,6$  »

En revanche, dans le chloroforme qui s'associe par liaison hydrogène avec l'ammoniac (<sup>8</sup>),  $\text{Cl}_3\text{CH} \dots \text{NH}_3$ , seules les bandes perpendiculaires  $\nu_3$  et  $\nu_4$  conservent leur base élargie. Le complexe  $\text{I} - \text{I} \dots \text{NH}_3$ , en solution dans le tétrachlorure de carbone, nous a donné des résultats analogues. Ainsi, la complexation par le doublet de l'azote inhibe les rotations autour des axes perpendiculaires à l'axe ternaire, mais laisse une certaine liberté de rotation autour de cet axe.



Enfin dans la triméthylaniline liquide sous pression, qui forme avec l'ammoniac des complexes par liaison hydrogène  $N-H \dots N$ , les bandes sont simples et toutes les rotations sont inhibées.

La figure 2 permet la comparaison des largeurs à la demi-intensité  $\Delta\nu_{1/2}$  et au quart d'intensité  $\Delta\nu_{1/4}$  de la bande  $\nu_3$ , évaluées en supposant que cette dernière est symétrique. Les points correspondants aux solvants accepteurs de protons se disposent au voisinage d'une droite passant par l'origine et de pente  $1/\sqrt{3}$ . Ceci prouve que le contour des bandes suit approximativement une fonction de Lorentz.

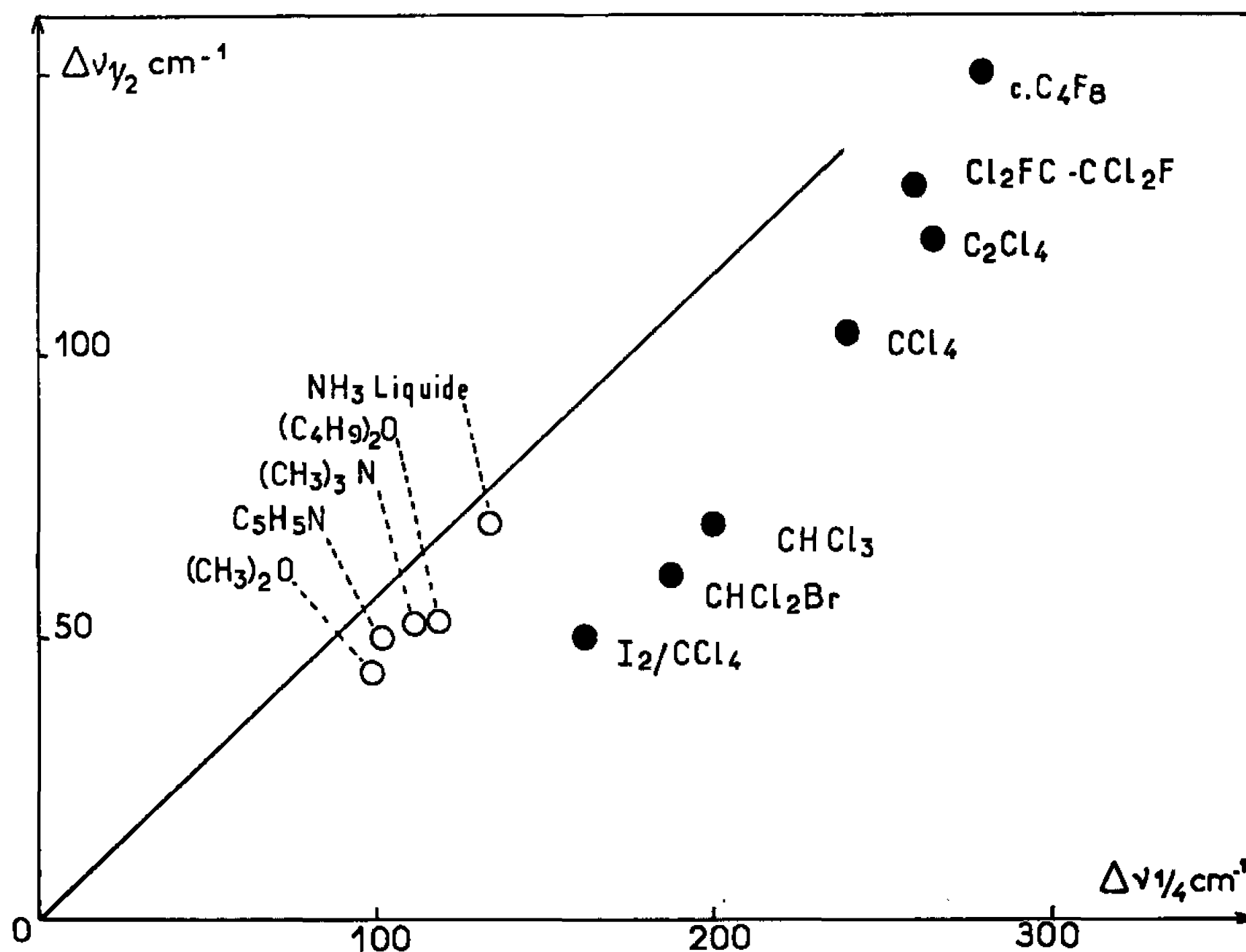


Fig. 2. — Comparaison des largeurs de bande  $\Delta\nu_{1/4}$  et  $\Delta\nu_{1/2}$  dans différents solvants.

Cette forme simple, malgré des largeurs relativement grandes dues aux liaisons hydrogène, confirme l'empêchement de rotation. Les points relatifs aux halogénoformes et au complexe avec l'iode s'éloignent de la droite; la valeur anormalement grande de la largeur  $\Delta\nu_{1/4}$  traduit la présence des ailes de rotation. Dans le tétrachlorure de carbone ou les fluorocarbures, ces ailes, devenant plus intenses encore, entraînent un élargissement important à la fois au quart et à la demi-intensité, ce qui rejette les points représentatifs en haut et à droite de la figure.

Si l'on admet que les ailes sont dues aux molécules qui tournent et la bande principale aux molécules bloquées, on peut tenter une évaluation des barrières de potentiel à la rotation [(<sup>4</sup>) à (<sup>6</sup>)]. Pour la molécule d'ammoniac en solution dans le chloroforme, l'absence de rotation autour des axes perpendiculaires à l'axe ternaire conduit à poser que la constante



de rotation B est nulle; l'intensité intégrée des ailes obtenues par décomposition graphique, et celle de la bande totale sont dans le rapport

$$\frac{I_{\text{aile}}}{I_{\text{totale}}} = \frac{\int_{K^*}^{\infty} e^{-\frac{Ahc}{kT} K^2} dK}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{Ahc}{kT} K^2} dK},$$

où  $K^*$  est le nombre quantique du premier niveau de rotation non empêchée et A la constante de rotation autour de l'axe. Ce rapport, identique pour les bandes  $\nu_3$  et  $\nu_4$ , conduit à une valeur de  $K^*$  voisine de 7 qui correspond bien à la position maximale d'intensité de l'aile. En admettant que l'énergie de ce premier niveau de rotation non empêché représente la valeur moyenne de la barrière <sup>(1)</sup> :

$$U = 2AK^{*2}, \quad \text{avec } A = 6,29 \text{ cm}^{-1},$$

on trouve  $U = 1,6 \text{ kcal/mole}$ .

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) M. O. BULANIN et N. D. ORLOVA, *Opt. i Spek.*, 4, 1958, p. 569; P. V. HUONG, J. LASCOMBE et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1175; J. LASCOMBE, P. V. HUONG, H. MORISSON, J. DEVAURE et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1414; P. V. HUONG et J. LASCOMBE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6572.

(2) P. DATTA et G. M. BARROW, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2137.

(3) W. J. JONES et N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 625; H. E. HALLAM et T. C. RAY, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1963, p. 1983.

(4) D. F. BALL et D. C. Mc KEAN, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 933.

(5) M. O. BULANIN et N. D. ORLOVA, *Opt. i Spek.*, 15, 1963, p. 112 (208).

(6) R. C. LEECH, D. B. POWELL et N. SHEPPARD, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 559.

(7) P. DATTA et G. N. BARROW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3053.

(8) G. G. CANNON, *Spectrochim. Acta*, 10, 1958, p. 429; K. AIDA, *Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ.*, série A, 9, 1958, p. 458.

(Laboratoire de Spectroscopie infrarouge,  
Département de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Effets de la température d'austénitisation sur le comportement au vieillissement après écrouissage des aciers à bas carbone à faible addition de niobium.* Note (\*) de M. PIERRE MANDRY, présentée par M. Georges Chaudron.

L'effet du niobium sur le comportement au vieillissement après écrouissage des aciers doux a été étudié sur des aciers industriels, d'une part, et des alliages synthétiques d'autre part. On a constaté que la réduction du taux de vieillissement due à cet élément dépendait surtout de la température d'austénitisation atteinte et de la teneur en niobium de l'alliage, mais aussi de la structure initiale du métal étudié, du temps de maintien à température et donc de la vitesse de chauffage. L'étude de l'influence de ces différents facteurs a permis de préciser le mécanisme d'action de cet élément dans les aciers à bas carbone.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons montré l'influence de la température d'austénitisation sur la morphologie des précipités existant dans les aciers au carbone à faible teneur en niobium. Il n'a guère été possible jusqu'à présent de préciser avec certitude la nature de ceux-ci. Étant donné la grande affinité de cet élément pour l'azote, le carbone et l'oxygène d'une part, et l'isomorphie existant entre le carbure NbC<sub>x</sub> et le nitrure NbN<sub>y</sub> <sup>(2)</sup> d'autre part, on a des raisons de penser qu'il s'agit de carbonitrures [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>)] ou même d'oxycarbonitrures (<sup>4</sup>) de niobium de structure cubique à faces centrées.

Pour essayer de préciser la nature de ces précipités, nous avons été amené à étudier le comportement au vieillissement après écrouissage par traction de différents aciers et alliages contenant plus ou moins de niobium et austénitisés à différentes températures. On conçoit en effet que la formation de précipités intracristallins de carbonitrures de niobium au cours d'un refroidissement se traduise par un appauvrissement de la ferrite en éléments interstitiels (C et N) et donc par une diminution du taux de vieillissement défini par exemple par  $\Delta\sigma/\sigma\%$  (augmentation relative après vieillissement de 4 h à 100°C de la limite d'élasticité par rapport à la tension  $\sigma$  correspondant à un écrouissage de 10 %).

TABLEAU I.  
Compositions chimiques en poids (%).

Matériaux.	C.	N.	Mn.	Si.	P.	S.	O.	Nb.
<i>Acier :</i>								
1.....	0,145	0,003	0,72	0,07	0,021	0,017	0,011	0
2.....	0,175	0,003	0,70	0,09	0,021	0,017	0,011	0,033
3.....	0,190	0,004	0,64	0,09	0,033	0,023	0,017	0
4.....	0,180	0,004	0,65	0,09	0,025	0,010	0,018	0,065
<i>Alliage :</i>								
A.....	0,115	0,003	—	—	—	—	0,007	0
B.....	0,115	0,003	—	—	—	—	0,007	0,023
C.....	0,115	0,003	—	—	—	—	0,007	0,050
D.....	0,115	0,003	—	—	—	—	0,007	0,070



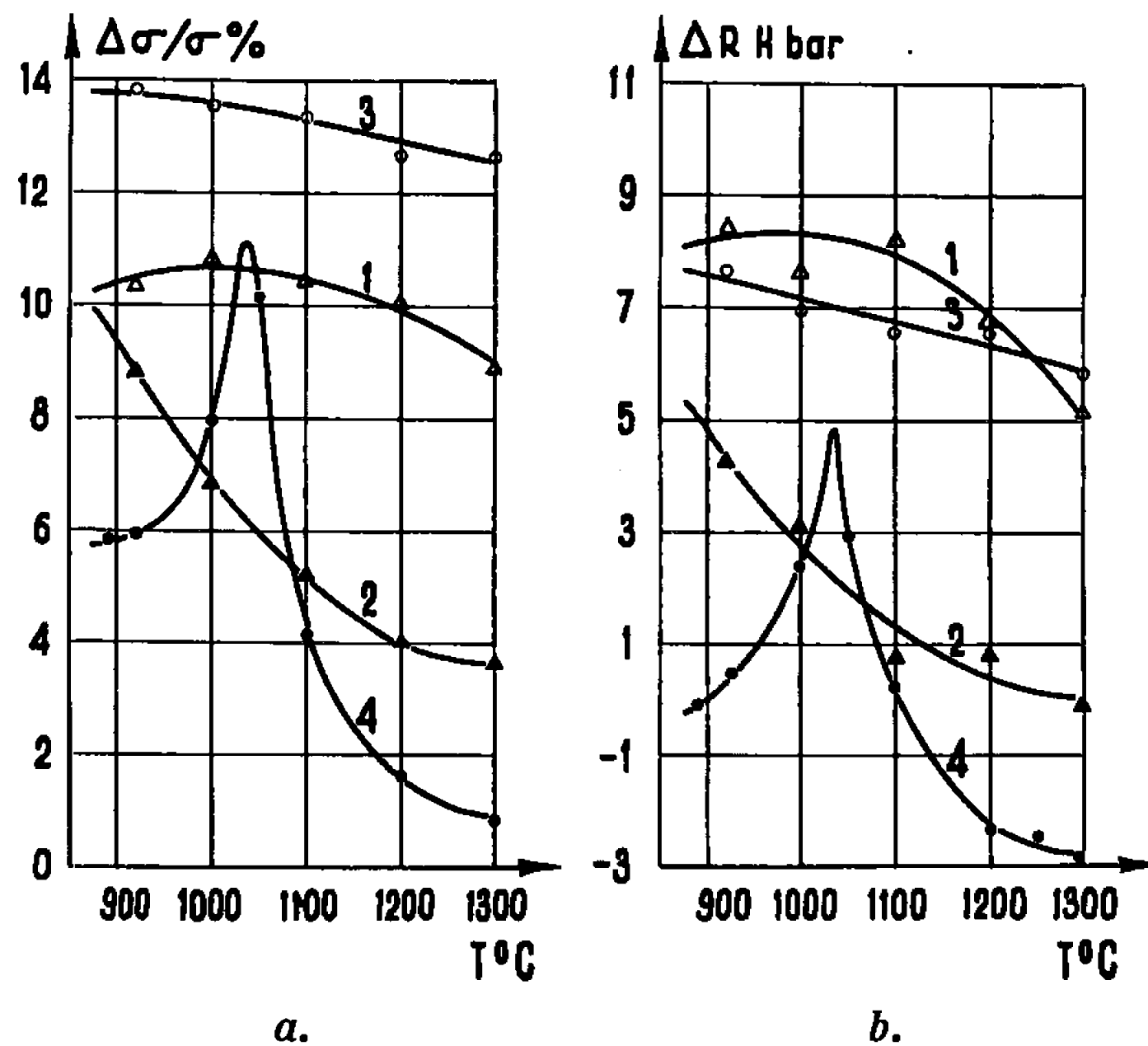


Fig. 1. — Effets de la température d'austénitisation sur :  
 (a)  $\Delta\sigma/\sigma\%$  correspondant à un vieillissement de 4 h à  $100^{\circ}\text{C}$  après écrouissage de 10 % par traction;  
 (b)  $\Delta R$  des aciers étudiés (seul l'acier 2 avait subi une normalisation industrielle préalable).

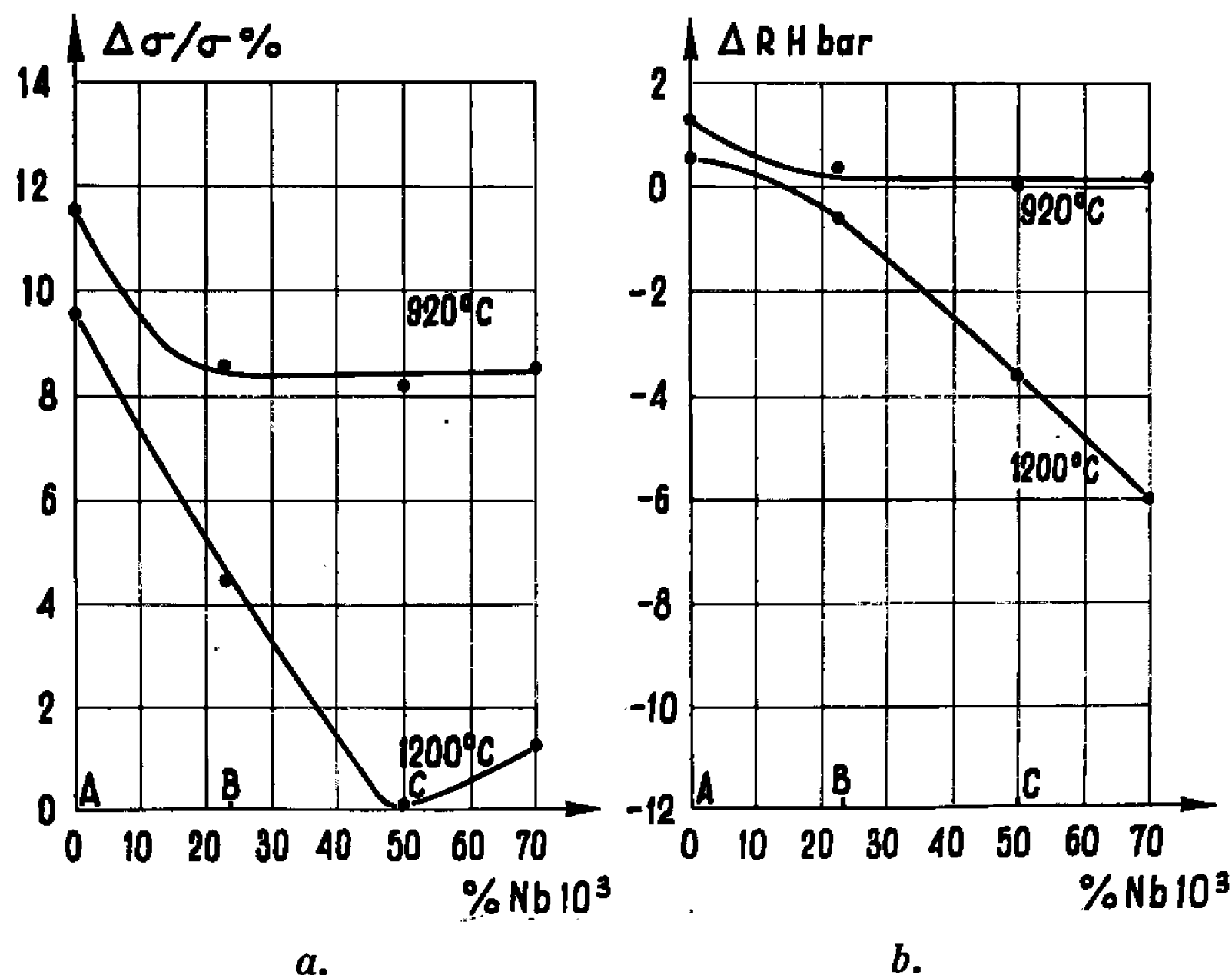


Fig. 2. — Effets du niobium sur :  
 (a)  $\Delta\sigma/\sigma\%$  correspondant à un vieillissement de 4 h à  $100^{\circ}\text{C}$  après écrouissage de 10 % par traction;  
 (b)  $\Delta R$  des alliages synthétiques A, B, C, D après austénitisation de 24 h à  $920^{\circ}\text{C}$  ou 1 h à  $1200^{\circ}\text{C}$  suivie d'un refroidissement à l'air.

Les figures 1 a et 2 a résument les résultats obtenus avec quatre aciers industriels et autant de coulées synthétiques (tableau I) à l'aide d'éprouvettes analogues à celles utilisées précédemment <sup>(1)</sup>. Celles-ci révèlent que :



a. dans le cas des aciers sans niobium, à part une légère diminution du taux de vieillissement ( $\Delta\sigma/\sigma$  %) due au grossissement du grain austénitique, la température d'austénitisation n'a aucun effet sur cette grandeur;

b. dans le cas des aciers à faible addition de niobium par contre, il y a évolution du taux de vieillissement en fonction de la température d'austénitisation et elle est différente selon l'état initial du métal étudié :

— pour un métal initialement normalisé, c'est-à-dire dans lequel la totalité du niobium existe sous forme de précipités coalescés, il y a dimi-

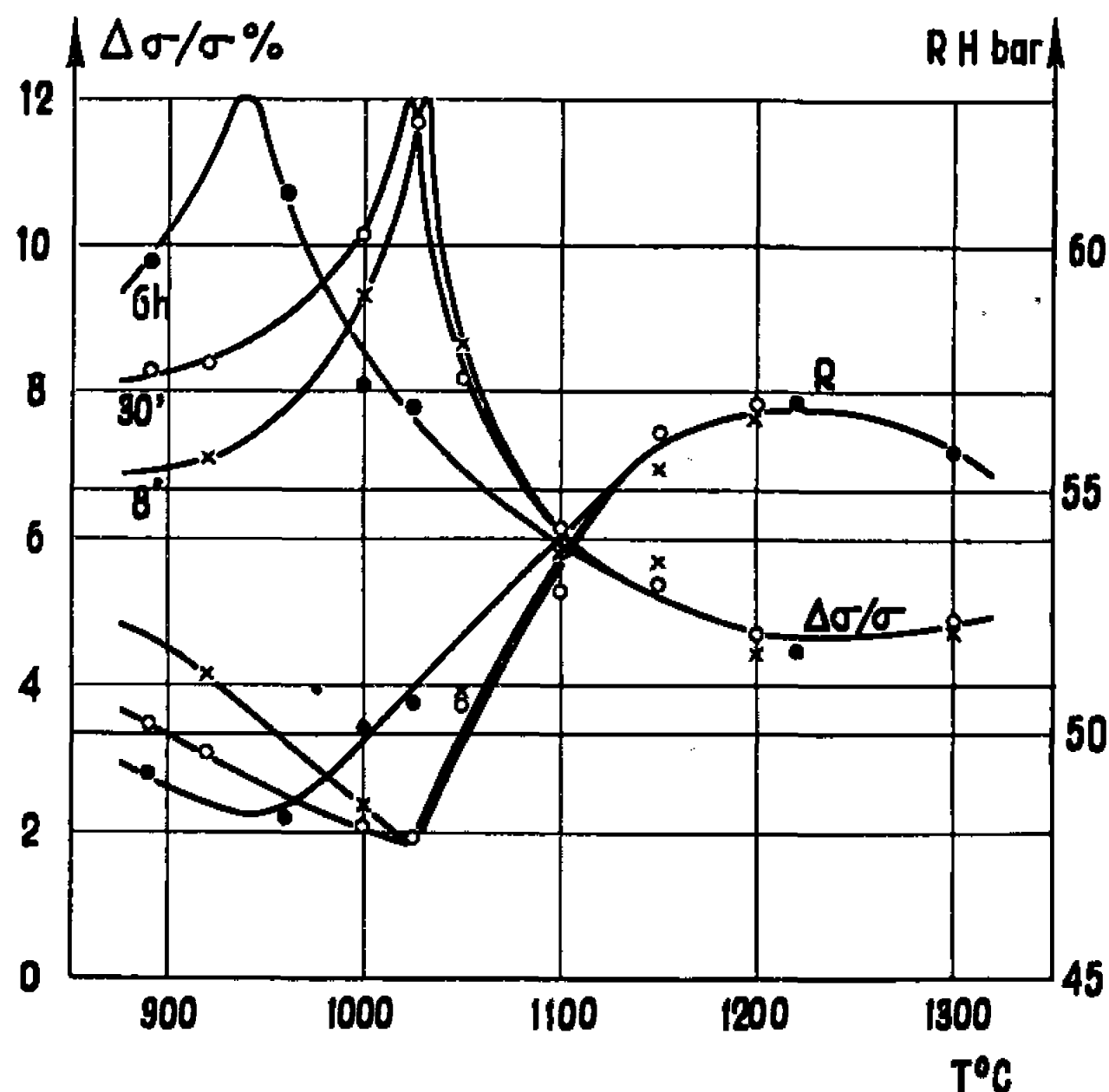


Fig. 3. — Effets du temps de maintien à température d'austénitisation sur l'évolution de  $\Delta\sigma/\sigma$  % =  $f(T)$  et  $R = f(T)$  d'un même acier (2) préalablement austénitisé pendant 30 mn à 1300°C et refroidi à l'air (1°/s environ).

nution continue de  $\Delta\sigma/\sigma$  % dans le domaine des températures étudiées à mesure que la température d'austénitisation s'élève. Cette diminution est d'autant plus importante que la teneur en niobium est plus élevée (fig. 2);

— pour un métal, soit brut de laminage (acier 4) — où environ 80 % du niobium ont précipité sous une forme très fine ( $< 100 \text{ \AA}$ ) —, soit austénitisé à haute température et refroidi avec une vitesse de l'ordre de 1°/s (acier 2) — où la majorité du niobium se trouve probablement à l'état préprécipité dans la ferrite — la diminution du taux de vieillissement due à l'addition est minimale, sinon nulle, après une austénitisation de 30 mn aux environs de 1040°C.

Les résultats précédents ont été vérifiés par des essais de traction à 250°C. Plusieurs auteurs cités par Baird (7) ont en effet montré que l'expression  $\Delta R = R_{250^\circ} - R_{20^\circ}$  (\*) était proportionnelle à la teneur en azote non combiné sous forme de nitrures stables. Les figures 1 b et 2 b laissent apparaître une bonne correspondance entre  $\Delta R$  et  $\Delta\sigma/\sigma$  % pour un vieillissement à 100°C.



Enfin, pour pouvoir préciser l'influence de la morphologie des précipités sur l'évolution de  $\Delta\sigma/\sigma \% = f(T)$ , une austénitisation préalable de 30 mn a été faite à  $T = 1300^\circ\text{C}$  sur des coupons d'acier 2 initialement normalisés. La figure 3 résume les résultats obtenus :

— on constate que la dissolution préalable des précipités dans l'austénite à  $1300^\circ\text{C}$  fait apparaître un maximum pour  $\Delta\sigma/\sigma \% = f(T)$  analogue à celui constaté dans le cas de l'acier 4 brut de laminage;

— ce maximum est déplacé vers les basses températures lorsqu'on augmente le temps de maintien à la température d'austénitisation ou lorsqu'on diminue la vitesse de chauffage;

— on remarque par ailleurs que ce maximum correspond approximativement au minimum de  $R = f(T)$ . Celui-ci correspond lui-même à peu près au début de la dissolution des précipités dans l'austénite.

L'ensemble des résultats obtenus permet l'interprétation suivante du mécanisme d'action du niobium :

— après dissolution à haute température et au cours d'un refroidissement relativement rapide, le niobium apparaît sans doute dans la ferrite à l'état préprécipité, fixe ainsi des atomes d'azote et de carbone qui s'y trouvaient en insertion, provoquant ainsi un abaissement du taux de vieillissement d'autant plus important que ces atomes fixés sont plus nombreux.

— au cours d'un réchauffage, le niobium précipite véritablement sous forme de carbonitrides dans l'austénite et coalesce progressivement à mesure que s'élève la température. L'appauvrissement de la ferrite en éléments interstitiels au cours du refroidissement sera d'autant plus faible que le niobium aura été réellement précipité au cours du chauffage préalable. Ce n'est que lorsque ces précipités ont commencé à se dissoudre dans l'austénite que le niobium correspondant peut réapparaître dans la ferrite sous forme de précipités ou de préprécipités (selon la vitesse du refroidissement) et provoquer ainsi une nouvelle diminution du taux de vieillissement.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) P. MANDRY, M. GRUMBACH et A. CONSTANT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2895.

(<sup>2</sup>)  $0,70 \leq x \leq 0,99$  et  $0,88 \leq y \leq 0,98$  (<sup>3</sup>).

(<sup>3</sup>) G. BRAUER et R. LESSER, *Karbonitride des Niobs* (*Z. Metallkunde*, 50, n° 8, août 1959, p. 487-492).

(<sup>4</sup>) J. T. MARETA et R. W. JOSEPH, *Open Hearth Proceedings*, 44, 1961, p. 421 (*Behavior of Columbium in Liquid Steel*).

(<sup>5</sup>) F. DE KAZINCZY et A. AXNAS, *Jernkont. Ann.*, 147, n° 11, 1963, p. 931 (*Strain aging of semi-killed niobium treated mild steel*).

(<sup>6</sup>) A. M. BELIKOV et A. R. SAVINSKAYA, *Carbures de vanadium et de niobium dans l'acier* (*Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Section Études techniques, Métallurgie et combustible*, n° 6, 1962).

(<sup>7</sup>) J. D. BAIRD, *Iron and Steel*, mai, juin, juillet 1963, p. 186, 326 et 368 (*Strain aging of steel, a critical review*).

(<sup>8</sup>)  $R_{250^\circ}$  et  $R_{20^\circ}$  étant les résistances à la traction correspondantes à des essais réalisés à  $250^\circ\text{C}$ , d'une part et  $20^\circ\text{C}$ , d'autre part.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie,  
185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la température d'écrouissage et de la pureté du métal sur la restauration de la résistivité électrique du nickel après déformation.* Note (\*) de MM. **PIERRE MERRLEN** et **OMOURTAGUE DIMITROV**, présentée par M. Georges Chaudron.

La quantité de défauts introduits par laminage dans le nickel augmente considérablement lorsqu'on abaisse la température de déformation. L'allure de la restauration aux basses températures est peu modifiée par les conditions de déformation, ainsi que par la teneur en impuretés dans le domaine de concentration étudié ( $16.10^{-6}$  à  $600.10^{-6}$ ). Au contraire, le processus de recristallisation est très sensible à la pureté du métal et à la température de déformation.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons montré que, dans le nickel, un laminage unidirectionnel à  $77^{\circ}\text{K}$  permettait de mettre en évidence trois stades principaux de restauration de la résistivité électrique, précédant la recristallisation. Nous avons cherché à déterminer l'influence de la température de déformation sur les phénomènes observés et à déceler l'existence éventuelle d'une restauration au-dessous de  $77^{\circ}\text{K}$ . Nous avons également étudié, pour des conditions de déformation données, l'influence de la pureté du métal.

L'influence de la température de laminage a été mise en évidence en utilisant un métal électrolytique désigné B, de pureté 99,94 % (<sup>1</sup>). Les échantillons ont été déformés par laminage à un taux de réduction  $(e_0 - e)/e_0$  voisin de 70 % aux températures de 294, 77 ou  $20,3^{\circ}\text{K}$  (<sup>2</sup>). Pour déterminer l'influence de la pureté, nous avons réalisé des laminages à  $77^{\circ}\text{K}$  à un taux de réduction voisin de 70 % sur les métaux suivants :

- le nickel électrolytique B;
- un nickel électrolytique refondu sous hydrogène (désigné D) de teneur globale en impuretés voisine de  $25.10^{-6}$  et dont le rapport des résistivités électriques à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante est  $\rho_{20,3}/\rho_{294} = 30.10^{-3}$ ;
- un nickel de zone fondue (ZF<sub>s</sub>D), préparé à partir du métal D, présentant un rapport de résistivité de  $24.10^{-3}$ , ce qui correspond à une teneur en impuretés de  $16.10^{-6}$  environ.

Avant déformation, toutes nos éprouvettes sont recuites sous argon de manière à avoir des grains de diamètre voisin de  $250\ \mu$  (15 h à  $1200^{\circ}\text{C}$  pour les échantillons de métal B et 1 h à  $600^{\circ}\text{C}$  pour les plaquettes de métal de pureté plus élevée) .

La figure 1 montre les trois courbes de restauration de la résistivité électrique mesurée à  $20,3^{\circ}\text{K}$ , après laminage à  $294^{\circ}\text{K}$  (courbe III), à  $77^{\circ}\text{K}$  (courbe II) ou à  $20,3^{\circ}\text{K}$  (courbe I), à des taux d'écrouissage voisins de 70 %.



En abaissant la température de laminage, l'excès de résistivité introduit par une déformation au même taux est considérablement augmenté. La courbe I montre qu'il ne se produit pas de restauration importante entre 20,3 et 70°K. Par ailleurs, il résulte de la comparaison des courbes I et II que l'amplitude relative des différentes étapes de la restauration entre 77 et 294°K n'est pas changée. Une étude détaillée des courbes

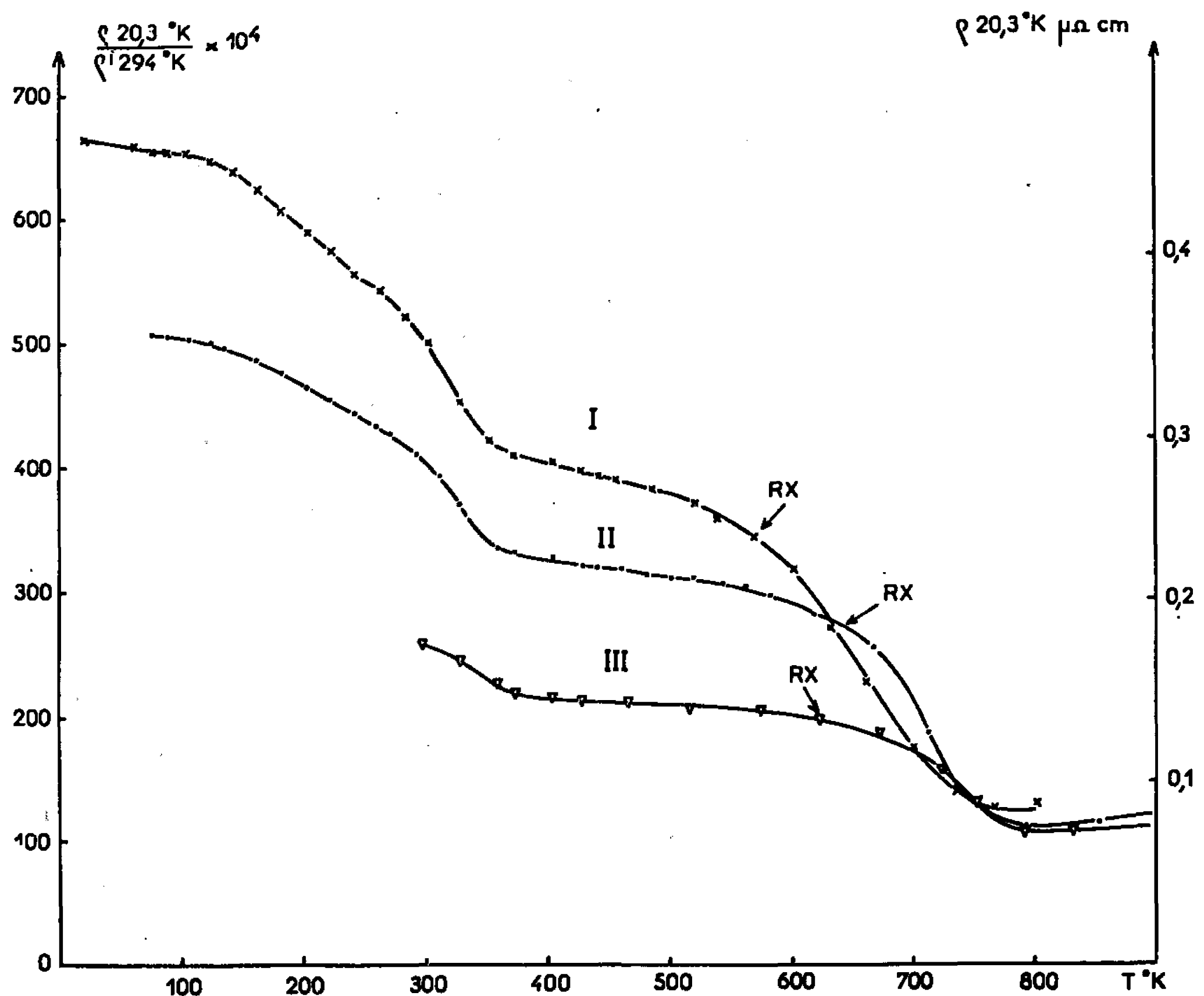


Fig. 1. — Évolution de la résistivité électrique du nickel électrolytique B au cours de recuits successifs de 60 mn à des températures croissantes de 20 en 20°K ( $\rho_{20,3^\circ\text{K}}$ , résistivité électrique à 20,3°K;  $\rho_{294^\circ\text{K}}^i$ , résistivité idéale à 294°K du nickel à l'état complètement recristallisé).

Courbe	I	:	Métal laminé à un taux de réduction de 71 % à 20,3°K;
»	II	:	» : » » » 65 » 77 »
»	III	:	» : » » » 67 » 294 »

montre qu'il en est de même, à 5° près, de la température à laquelle se trouvent les deux premiers stades. Par contre, la chute de résistivité qui se produit au voisinage de 300°K semble être déplacée vers les basses températures lorsque la température de déformation s'abaisse : elle se situe respectivement à 345, 325 et 318°K pour les courbes III, II et I. Pour ce stade de restauration, on ne peut pas comparer directement les échantillons déformés, d'une part à 77 et 20,3°K et, d'autre part, à 294°K :



en effet, au cours du laminage à cette dernière température, on élimine une partie des défauts au fur et à mesure de leur création, ce qui ne se produit pas lorsque nous laminons à plus basse température.

La température de recristallisation varie fortement avec la température de laminage : elle passe de 738 à 718°K et à 640°K pour des déformations effectuées respectivement à 294, 77 et 20,3°K. L'influence de la tempé-

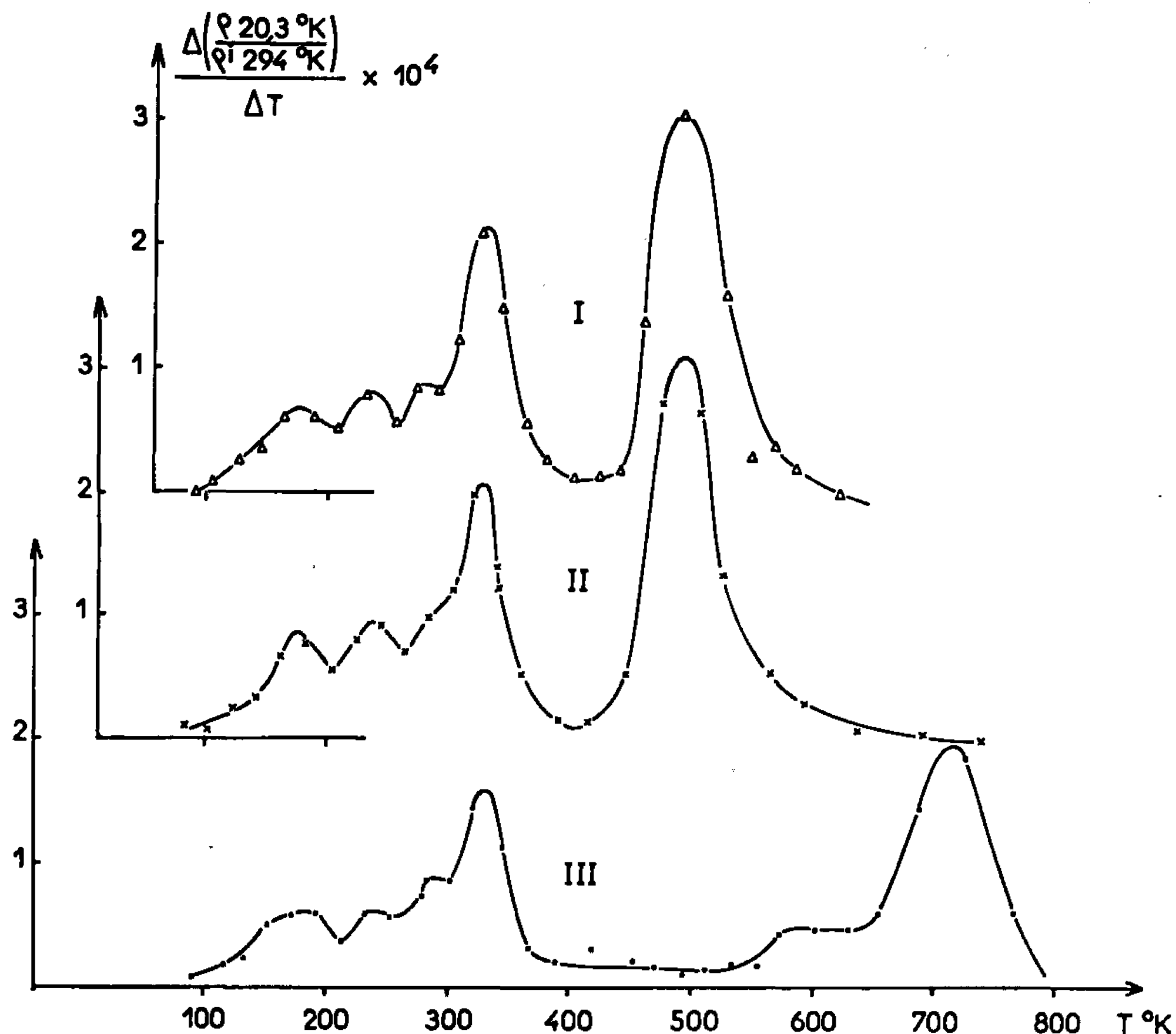


Fig. 2. — Courbes différentielles obtenues en portant, en fonction de la température de recuit, la diminution de résistivité électrique correspondant à une élévation de température de 1°K. En ordonnée, la valeur du rapport  $\Delta\rho/\Delta T$ ; en abscisse, la température moyenne de l'intervalle considéré.

Courbe I : Métal ZF<sub>8</sub>D déformé à un taux de 75 %;

» II : » D » » 71 »

» III : » B » » 65 »

rature de déformation sur le processus de recristallisation est très importante, mais nous ne pouvons pas attribuer aux chiffres cités précédemment une valeur absolue. En effet, les taux de déformation diffèrent légèrement et les expériences ont été réalisées sur le métal B brut d'électrolyse, donc chimiquement hétérogène.

La figure 2 présente les courbes différentielles de restauration de la résistivité électrique dans le métal B (courbe III), dans le métal D (courbe II)



et dans le métal  $ZF_8D$  (courbe I), laminés à  $77^\circ K$  à des taux de réduction voisins. On remarquera que la portion de courbe précédant la recristallisation est analogue pour les trois nickels, tandis que la recristallisation se produit à une température beaucoup plus basse pour les métaux D et  $ZF_8D$  ( $495^\circ K$  au lieu de  $718^\circ K$ ). Une différence entre les échantillons D et  $ZF_8D$  apparaît à la fin de la recristallisation, qui est beaucoup plus rapide dans le métal  $ZF_8D$ . Cette dernière observation suggère que le traitement de zone fondue a permis d'éliminer certaines impuretés qui perturbaient la phase finale du processus de recristallisation.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) P. MERKLEN et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 128.

(<sup>2</sup>) C. FROIS et O. DIMITROV, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 605.

(Centre d'Étude de Chimie métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et les propriétés d'un polysébacate d'alcool oléique dimérisé.* Note (\*) de MM. JEAN PETIT et MOHAMMAD ALI GHODSSI, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation entre l'acide sébacique et le dimère de l'alcool oléique à structure cyclobutanique permet d'obtenir un polyester linéaire à structure très désordonnée d'un poids moléculaire de 8 200.

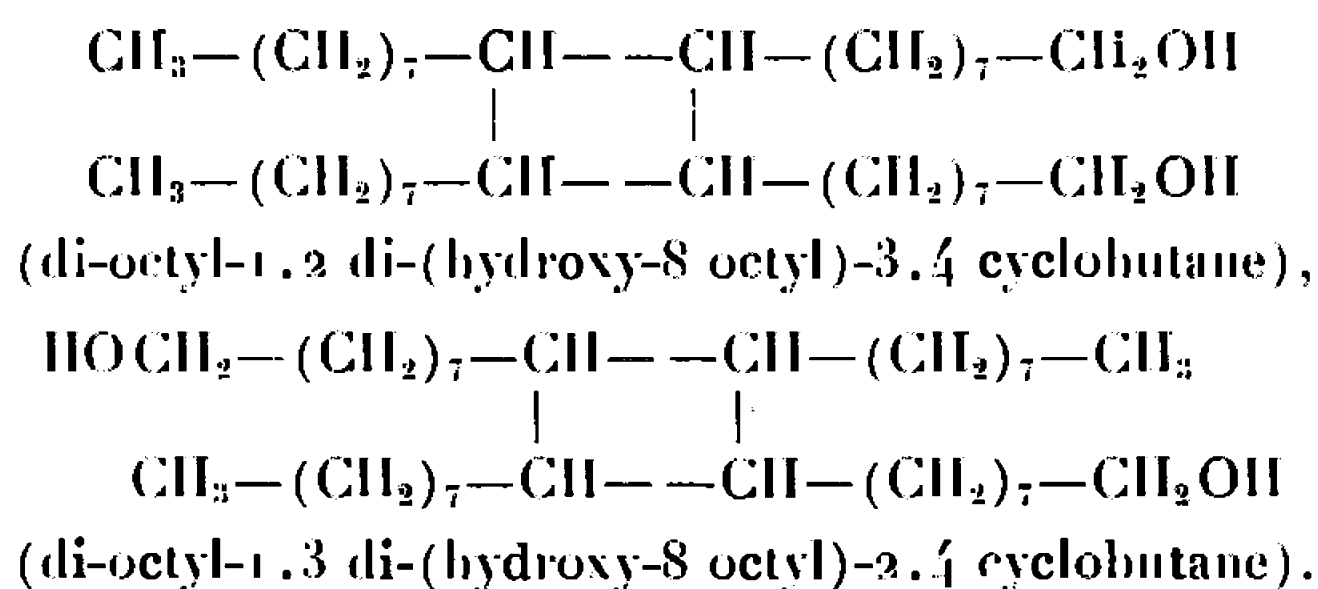
La polycondensation des acides dimères d'huiles siccatives avec des diols ou des diamines a été envisagée par divers auteurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Il s'agit dans ce cas de corps dérivés des acides linoléique et linolénique.

Les difficultés de polymérisation de l'acide oléique n'ont pas permis jusqu'ici d'utiliser des corps de cette série pour obtenir soit des polyesters, soit des polyamides.

Cette difficulté a pu être levée en utilisant des catalyseurs du type Friedel-Crafts, principalement le fluorure de bore, qui donne de bons résultats (<sup>3</sup>).

Le travail exposé ici avait pour but la préparation d'un polyester à structure linéaire classique, sans risque de réactions parasites susceptibles de conduire à une structure tridimensionnelle. Ce dernier cas est systématique en utilisant les dérivés dimérisés des acides gras polyinsaturés, car ils contiennent toujours une quantité, parfois importante, d'acides trimères, très difficiles à séparer efficacement. De plus leur insaturation les rend très sensibles à l'oxydation. Ces particularités rendent fallacieuse toute tentative de détermination de poids moléculaire sur les polycondensats obtenus. En vue d'une détermination possible, nous nous sommes donc adressé comme diol au dimère de l'alcool oléique déjà décrit (<sup>3</sup>) en sélectionnant la variété cyclobutanique, totalement saturée.

Cette espèce est en fait un mélange de deux isomères :



Ce mélange a été soumis à la polycondensation avec de l'acide sébacique.

Parmi les divers catalyseurs essayés, la litharge a donné de loin les meilleurs résultats.

La polycondensation, mettant en jeu les quantités stœchiométriques de réactifs, additionnées de 5 % de litharge, a été faite sous atmosphère inerte et sous une pression de 15 mm de mercure dans un appareil en verre



Enfin, sous une contrainte rapide, il y a élasticité du fait de la structure macromoléculaire et de l'enchevêtrement des chaînes latérales, mais



cette élasticité temporaire disparaît si la contrainte est maintenue : il y a fluage par suite d'une réorganisation lente d'un nouvel état du désordre.

Ces diverses propriétés n'ont rien de surprenant, mais sont directement opposées à celles des polyesters cristallins.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) G. CHAMPETIER et P. FOURNIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 881.

(<sup>2</sup>) J. C. COWAN et coll., *Oil and Soap*, 20, 1943, p. 153; *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1946, p. 1138 et 41, 1949, p. 1649.

(<sup>3</sup>) M. A. GHODSSI, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 269.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,  
rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polyoxyphénylènes halogénés.*

Note (\*) de Mme FRANÇOISE LABORIE-GARDAIX, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de polyoxyphénylènes monohalogénés par la réaction de couplage oxydant conduit à des polymères en général ramifiés. Dans le cas de polyoxyphénylènes dichlorés 3-5, les polymères sont linéaires.

Dans ce travail, nous avons poursuivi notre étude sur les polyoxyphénylènes halogénés à partir, soit d'un phénol monohalogéné en position ortho, soit d'un phénol dihalogéné en position méta.

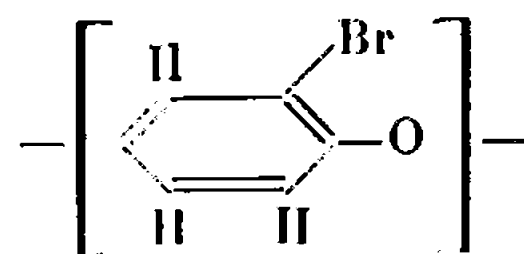
Dans tous les cas, nous avons cherché à nous placer dans des conditions de concentration relatives en pyridine et cuivre telles que, selon Endres et coll. (1), il ne se forme sensiblement pas de produit résultant d'un couplage C—C et que les produits dus au couplage C—O aient une masse moléculaire assez élevée. Ces auteurs définissent le rapport N/Cu comme étant le rapport du nombre de moles de pyridine au nombre de moles de chlorure cuivreux.

1. SYNTHÈSE DE POLYOXYPHÉNYLÈNES MONOHALOGÉNÉS. — *a. À partir d'o-bromophénol.* — Nous avons choisi de l'o-bromophénol dont les données analytiques coïncident avec les valeurs calculées et nous avons choisi le rapport N/Cu = 155.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites dans une Note précédente (2). La réaction a été poursuivie entre 4 et 6 h à 110-120°. Après les purifications classiques par mise en solution et précipitation dans différents solvants, le produit, une fois séché, obtenu avec un rendement de 60 % se présente sous forme d'une poudre marron clair très soluble dans le dioxanne, le tétrahydrofurane et le chloroforme. Seule, une fraction du produit est soluble dans le benzène. L'insolubilité est totale dans l'éther de pétrole, l'eau et les alcools. La masse moléculaire de la fraction soluble dans le benzène, déterminée par distillation isopiezétique dans ce solvant varie de 5 000 à 5 500. L'analyse élémentaire des fractions de solubilités différentes est sensiblement la même :

C.....	47,12 %	Br.....	40,22 %
H.....	2,18 »	O.....	10,48 »

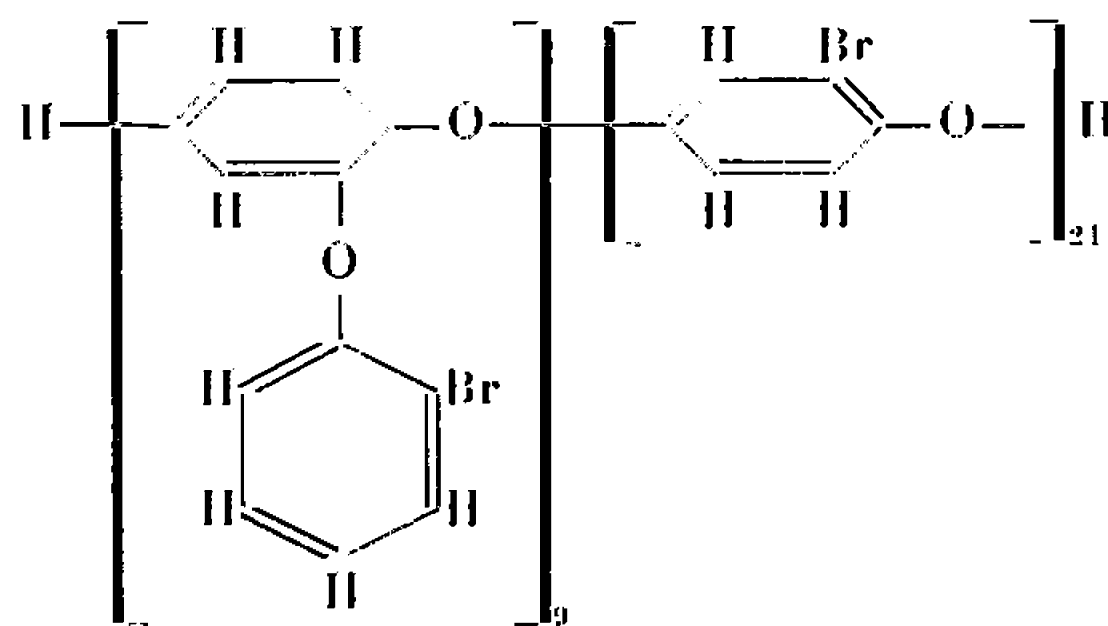
On observe, comme dans le cas de polymères dichlorés un défaut d'halogène par rapport à la valeur 46,78 attendue pour le motif





Ce défaut est vraisemblablement dû à une réaction du radical aryloxy sur l'halogène provoquant une ramification, confirmée par la présence dans le spectre d'absorption infrarouge de bandes de vibration du noyau aromatique disubstitué à  $13,25\ \mu$  en plus des bandes du noyau aromatique à  $3,25$ ,  $6,20$ ,  $6,30$ ,  $6,80$  et  $6,95\ \mu$  normalement attendues, de la trisubstitution 1-2-4 à  $9,55\ \mu$  et des éthers aryliques à  $8,75\ \mu$ .

Il est possible de concevoir la formule



pour laquelle la composition centésimale a été calculée égale à :

C.....	47,08 %	Br.....	40,21 %
H.....	2,21 »	O.....	10,46 »

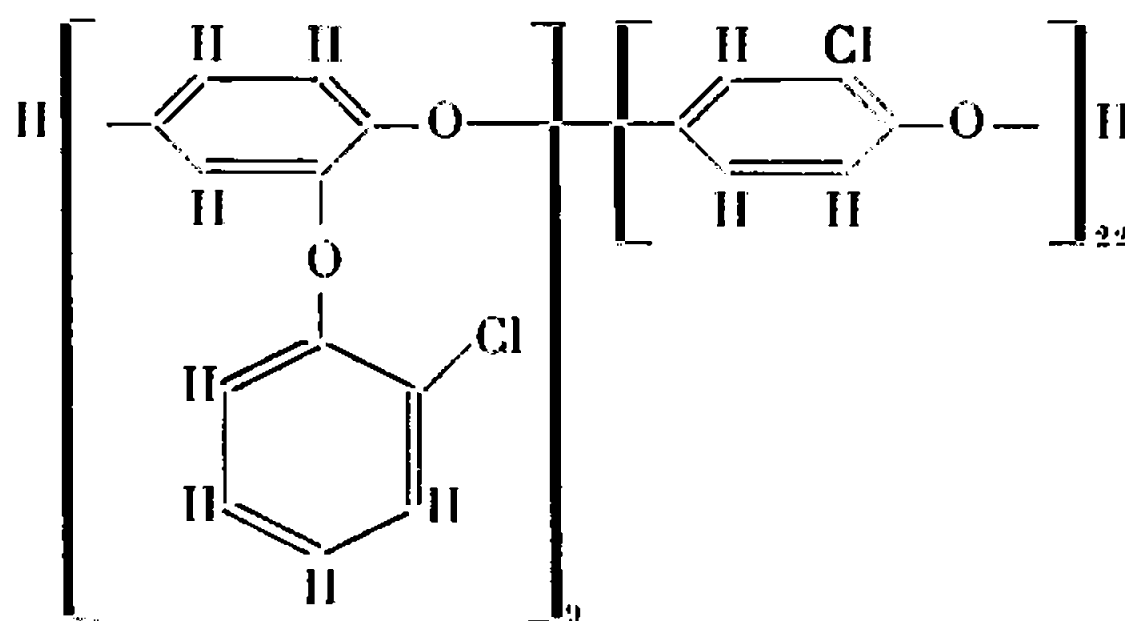
et la masse moléculaire à 5 960. Ces valeurs correspondent bien avec les données expérimentales.

*b. A partir d'o-chlorophénol.* — Dans le cas de l'*o*-chlorophénol, nous nous sommes placés dans des conditions opératoires voisines :  $N/Cu = 138$ . Le produit purifié, séché, est une poudre marron clair obtenue avec un rendement de 30 % environ.

Ses caractères de solubilité sont sensiblement les mêmes que ceux du polymère bromé. La masse moléculaire mesurée par distillation isopiezétique est de 4 600-5 000. Sa composition élémentaire est :

C.....	60,67 %	O.....	13,17 %
H.....	2,70 »	Cl.....	22,15 »

En tenant compte des mêmes observations que dans le cas précédent, nous avons pu concevoir la formule





pour laquelle on peut calculer la composition élémentaire :

C.....	60,61 %	O.....	13,47 %
H.....	2,76 »	Cl.....	23,15 »

et la masse moléculaire 4 751.

2. SYNTHÈSE DE POLYOXYPHÉNYLÈNES MÉTADICHLORÉS. — Le monomère utilisé est ici le dichloro-3.5 phénol dont la composition élémentaire coïncide avec les valeurs calculées.

Nous nous sommes placés ici dans le cas où  $N/Cu = 70$ .

A température ordinaire, on n'observe aucune réaction. Nous avons effectué la réaction à 140° pendant 11 h. Après diverses purifications, nous avons obtenu, avec un rendement de 20 %, un produit dont la masse moléculaire est de 1900. L'analyse élémentaire est la suivante :

C.....	44,03 %	O.....	10,27 %
H.....	1,43 »	Cl.....	44,03 »

On n'observe ici aucun départ de chlore au cours de la réaction.

Le spectre d'absorption infrarouge confirme ce résultat en présentant les bandes caractéristiques de la tétrasubstitution sur le noyau assez fortes : il présente des bandes à :

3,25  $\mu$  : vibration du noyau benzénique;

5,80  $\mu$  : bande de vibration moyenne caractéristique de la tétrasubstitution;

6,30 et 7  $\mu$  : vibrations du noyau aromatique;

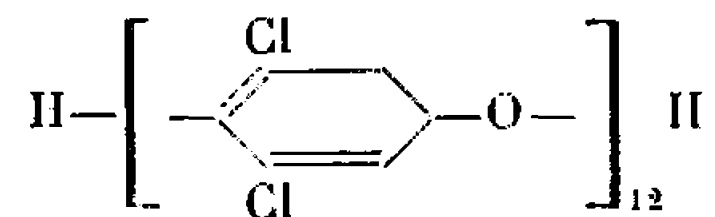
8,10  $\mu$  : substitution 1-4;

8,45  $\mu$  : vibration de l'éther arylique;

8,80 et 9,10  $\mu$  : vibrations caractéristiques de la substitution 1-2-4;

11,80  $\mu$  : vibration caractéristique de la tétrasubstitution.

Il est possible d'attribuer à ce corps la formule



pour laquelle il est possible de calculer la composition centésimale suivante :

C.....	44,67 %	O.....	9,93 %
H.....	1,34 »	Cl.....	44,05 »

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) G. F. ENDRES, A. S. HAY et J. W. EUSTANCE, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1300-1305.

(2) J. PETIT et FR. LABORIE-GARDAIX, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3407.



CHIMIE APPLIQUÉE. — *Analyse dilatométrique du ciment Portland artificiel entre 25 et 1000°C.* Note (\*) de MM. JEAN-CLAUDE CHAUD, MICHEL MURAT et CHARLES EYRAUD, transmise par M. Marcel Prettre.

L'analyse dilatométrique et l'analyse thermique différentielle (A. T. D.) montrent que les processus d'hydratation dépendent essentiellement du mode de conservation du produit gâché.

L'analyse dilatométrique appliquée aux transformations solide-solide fournit des renseignements d'un grand intérêt dans l'étude structurale de certains solides, en particulier les argiles (1) et les céramiques (2).

Nos essais portent sur un ciment Portland CPAC. Après gâchage (rapport eau sur ciment : 0,30) les échantillons sont moulés sous forme de parallélépipèdes de section  $5 \times 5$  mm. Ils sont conservés pendant 17 h dans l'air ambiant à 60 % de degré hygrométrique, puis placés sous eau permutée non dégazée, ou bien laissés à l'air à température ambiante.

Avant analyse thermique, les éprouvettes sont rectifiées à 65 mm de longueur en vue d'analyse dilatométrique à l'appareil Chevenard, ou broyées et tamisées (diamètre inférieur à 100  $\mu$ ) pour les essais d'analyse thermique différentielle. Le programme de montée de température adopté dans les deux cas est 300°C/h. Simultanément sont effectués des dosages chimiques du carbonate de calcium par décomposition à 1000°C.

1. Les courbes A. T. D. des pâtes conservées à l'air ambiant (*fig. 1*) attirent les remarques suivantes :

— Après 17 h d'hydratation, on peut attribuer le pic  $A_1$  au trisulfoaluminate de calcium. Dans la zone de température de décomposition de l'hydroxyde de calcium, on trouve deux réactions endothermiques : le pic  $B_2$  correspond à la décomposition de l'hydroxyde de calcium, le pic  $B_1$  est probablement dû au départ d'eau chimisorbée sur l'oxyde de calcium libre (3).

— A mesure que le temps d'hydratation augmente, le pic  $B_2$  s'amplifie en même temps que le pic  $A_2$  attribué par Greene (3) à un silicate hydraté. Le carbonate de calcium est responsable du pic  $C_2$  : son intensité s'accroît par carbonatation à l'air comme le confirment les dosages chimiques.

2. Les courbes concernant les pâtes conservées dans l'eau non désaérée (*fig. 3*) indiquent un accroissement de la teneur en hydroxyde de calcium et en silicate hydraté en fonction du temps. Nous n'avons effectué aucun



séchage préalable de nos échantillons avant l'analyse thermique. La comparaison des courbes 1 et 3 manifeste, comme on pouvait s'y attendre, une hydratation bien plus importante dans le cas des pâtes conservées sous eau.

Nous constatons que les pâtes conservées dans l'eau déminéralisée mais non désaérée sont pratiquement aussi carbonatées que celles conservées à l'air.

Pour interpréter l'allure de nos courbes A. T. D. entre 800 et 1000°C, il faut admettre la présence de carboaluminate de calcium hydraté décrit

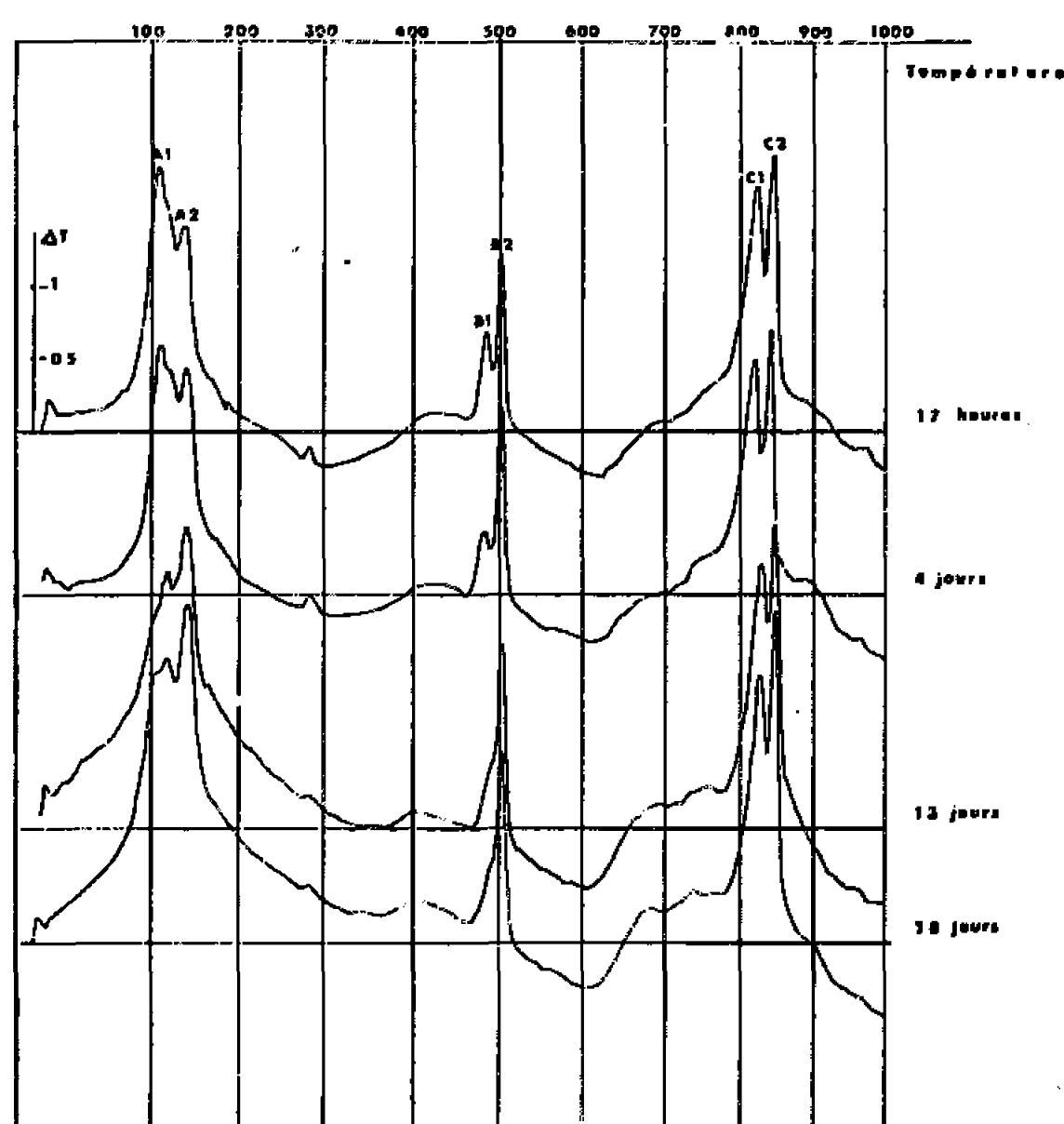


Fig. 1.

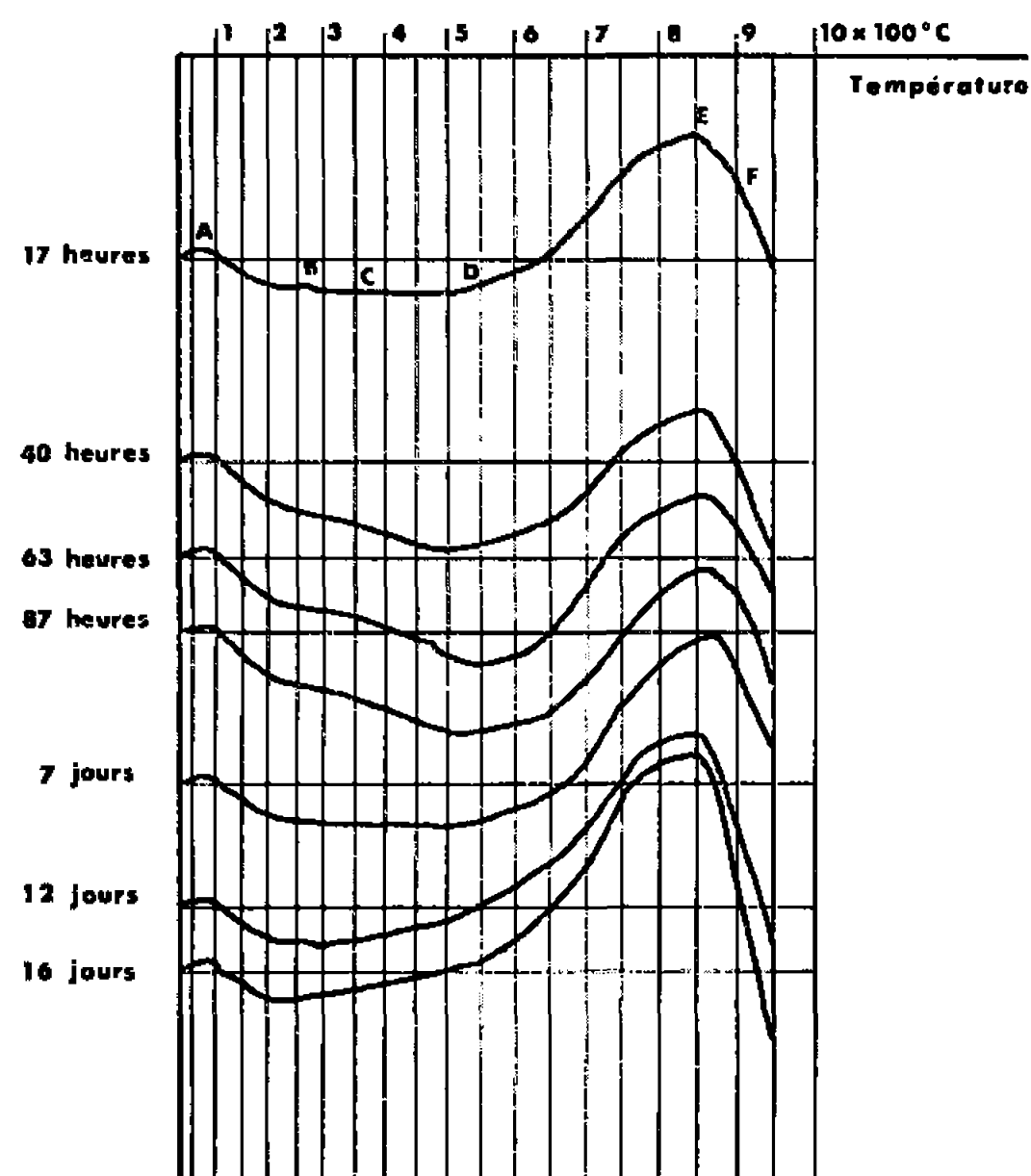


Fig. 2.

Fig. 1. — A. T. D. de ciment CPAC hydraté, conservation à l'air.

Fig. 2. — Analyse dilatométrique de ciment CPAC hydraté, conservation à l'air.

par Turriziani et Schippa (<sup>1</sup>). Or, Greene (<sup>2</sup>) a montré que ce composé ne se formait à partir du carbonate de calcium qu'en présence de carbonates alcalins jouant le rôle de minéralisateurs. Ce sont probablement les cendres volantes de notre ciment qui contiennent ces carbonates alcalins.

La figure 4 représente les courbes dilatométriques des pâtes conservées dans l'eau non désaérée :

— De A à B le retrait observé est provoqué par le départ d'eau du sulfoaluminate de calcium hydraté et du silicate de calcium hydraté.

— De C à D le retrait important ne peut pas être imputable uniquement à la décomposition thermique de l'hydroxyde de calcium. En effet, selon Greene (<sup>3</sup>), à partir de 7 jours d'hydratation la pente de la ligne de base des courbes d'A. T. D. entre 200 et 500°C suggère qu'une certaine quantité



d'eau s'élimine graduellement de la pâte dans ce domaine de température. Cet effet s'observe déjà après 24 h d'hydratation, mais il est très atténué et va en s'accroissant au cours du temps. Les études thermogravimétriques [(<sup>5</sup>) à (<sup>8</sup>)] font état de ce phénomène.

— De E à F les carbonates (ou carboaluminates hydratés) se décomposent.

La formation de produits hydratés et de carbonate de calcium s'accroît au cours du temps.

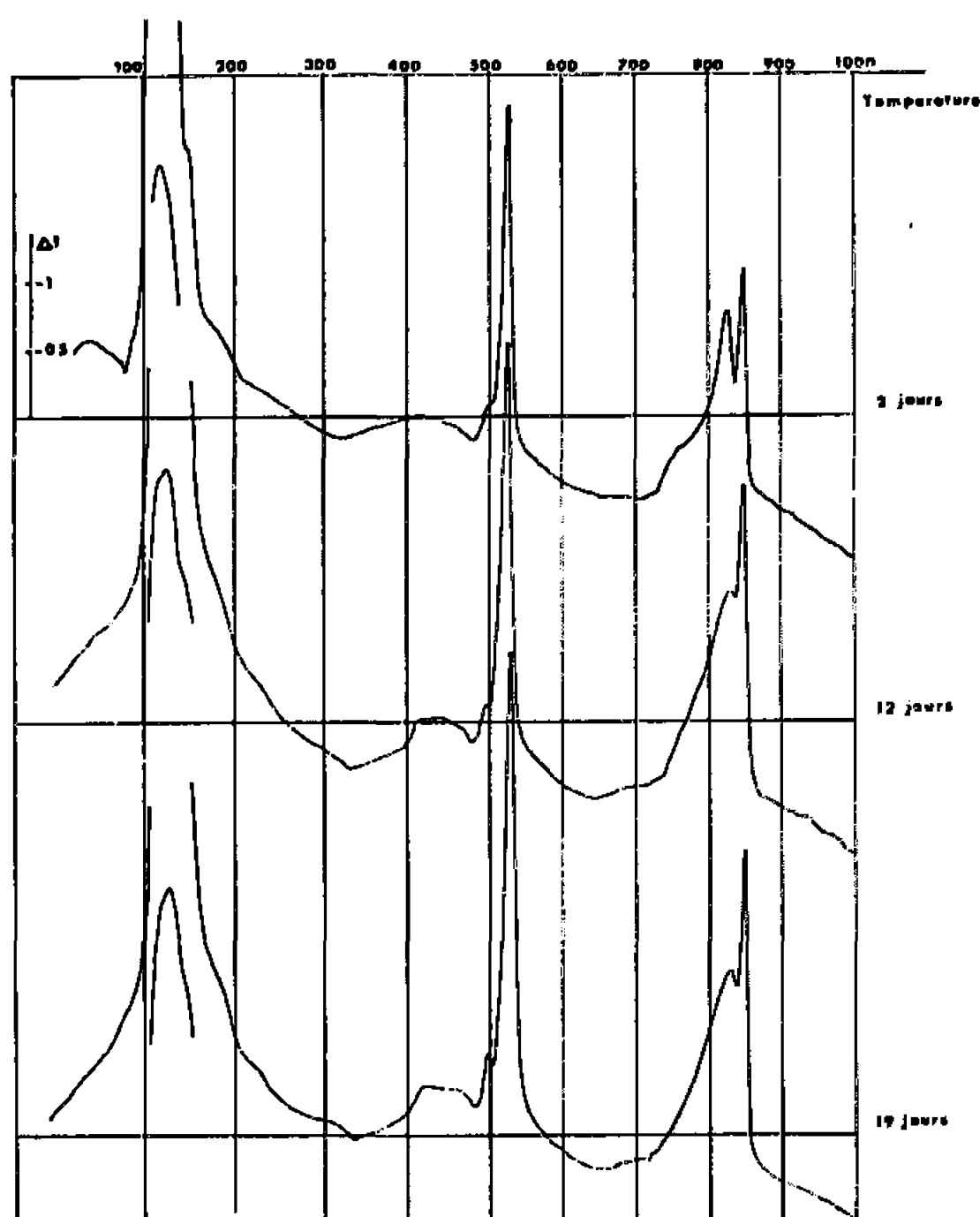


Fig. 3.

Fig. 3. — A. T. D. de ciment CPAC hydraté, conservation dans l'eau.

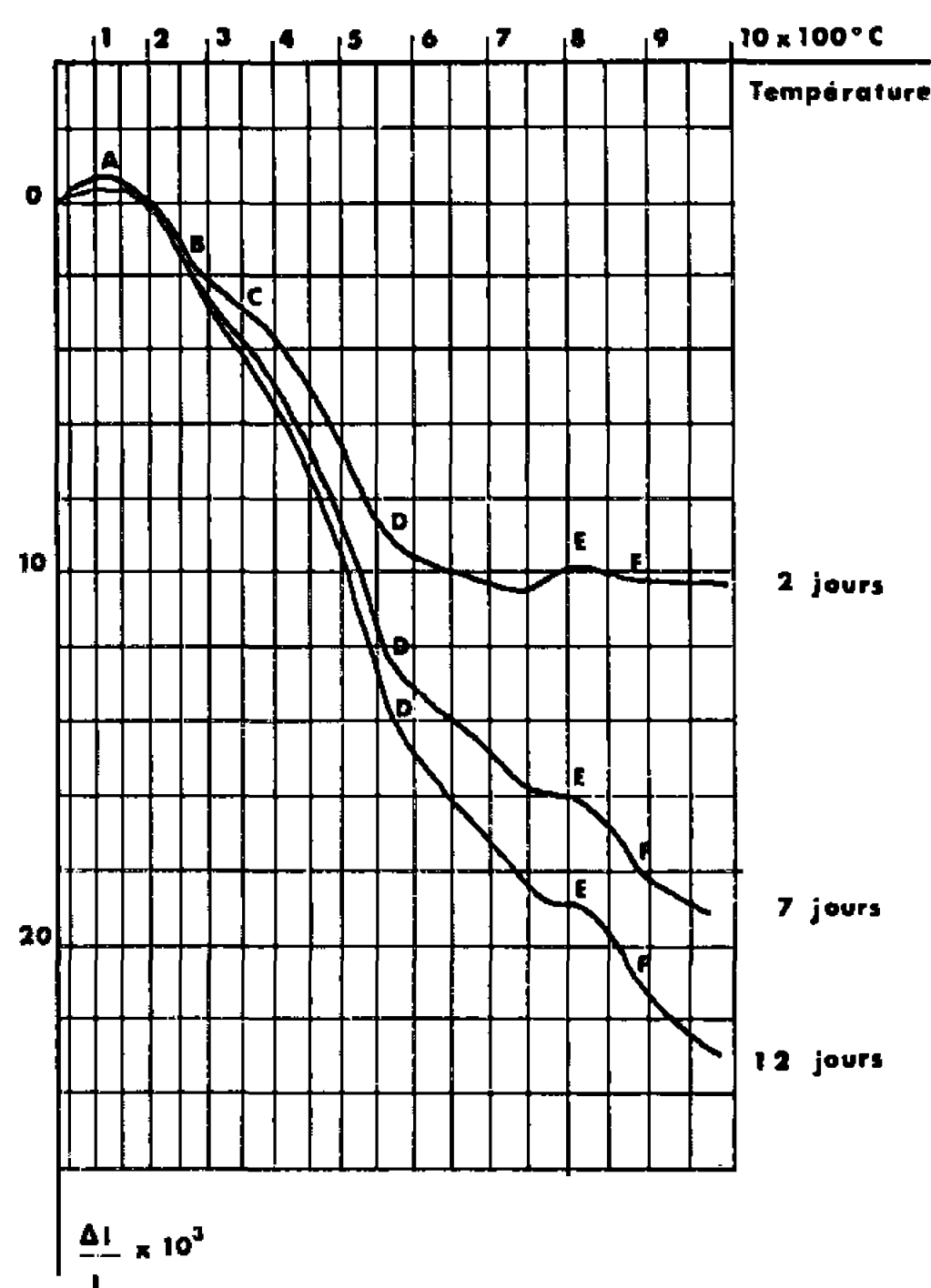


Fig. 4.

Fig. 4. — Analyse dilatométrique de ciment CPAC hydraté, conservation dans l'eau.

Les pâtes conservées à l'air font l'objet de la figure 2. Les différentes zones décrites précédemment sont observables, mais elles sont considérablement réduites. Quand le temps de conservation augmente, il semble que la quantité de chaux formée diminue de façon sensible à partir du septième jour, soit par carbonatation comme le confirment les dosages chimiques, soit par réaction solide-solide [effet pouzzolanique dû aux cendres volantes (<sup>9</sup>)].

*En conclusion*, l'analyse dilatométrique est une méthode de choix pour l'étude de l'hydratation des ciments, au même titre que les analyses thermiques différentielle et thermopondérale. Le mode de conservation des



échantillons joue un rôle prépondérant sur le rapport des différentes phases constituant le solide. Les courbes dilatométriques traduisent les différences de comportement de façon plus précise que les techniques expérimentales usuelles.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) P. PAQUIN, Supplément au *Bull. Soc. franç. Ceram.*, 58, 1963, 148 pages.

(<sup>2</sup>) J. GARCIA VICENTE et C. SANCHEZ CONDE, *Bull. Gr. Fr. Arg.*, 14, n° 9, 1964, p. 37-42.

(<sup>3</sup>) K. T. GREENE, *Chemistry of Cement (Proc. of the Fourth Inter. Symp., Washington, 1, 1960, p. 359-385).*

(<sup>4</sup>) R. TURRIZIANI et G. SCHIPPA, *Ricerca Sc.*, 26, 1956, p. 2792-2797.

(<sup>5</sup>) A. NICOL, *Rev. Mat. Constr. (Fr.)*, 477, 1955, p. 153-164; 478, 1955, p. 181-192.

(<sup>6</sup>) F. M. LEA, *The Chemistry of Cement and Concrete*, revised edition of L. E. A. and D. E. S. H. (Saint Martin's Press, Inc. New York, 1956).

(<sup>7</sup>) A. VAN BEMST, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 64, 1955, p. 333-351.

(<sup>8</sup>) E. R. BUCKLE, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1231-1235.

(<sup>9</sup>) A. JARRIGE et V. DARQUES, *Rev. Mat. Constr. (Fr.)*, 594, 1965, p. 144-148.

(Institut National des Sciences appliquées de Lyon,  
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)



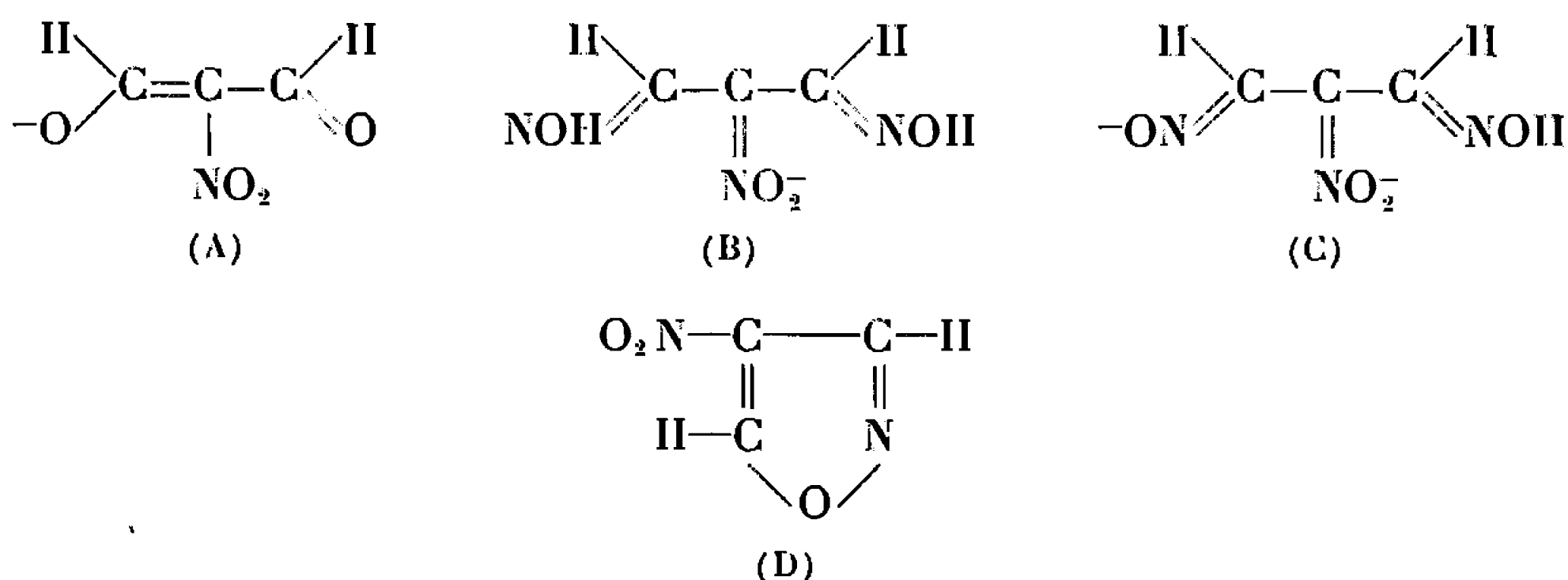
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action des acides et de l'hydroxylamine sur les oximes du nitropropanedial*. Note (\*) de MM. STÉPHANE DESWARTÉ et PIERRE SOUCHAY, présentée par M. Georges Champetier.

Par acidification des ions de la dioxime du nitropropanedial nous obtenons le 4-nitroisoxazole et l'hydroxylamine. Ces deux produits réagissent en milieu neutre pour donner les ions de la dioxime, il y a donc équilibre entre ces trois entités. Le 4-nitroisoxazole engendre en milieu alcalin l'ion énolate du 3-cyano 2-nitropropanal. Ce dernier acidifié fournit du nitroacétonitrile et de l'acide formique.

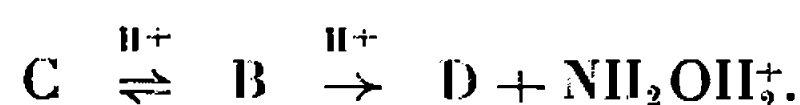
Nous avons montré <sup>(1)</sup> que le sel sodique du nitropropanedial est un énolate; par acidification en milieu aqueux, il fournit le nitropropanedial instable qui se décompose en nitrométhane et acide formique.

Nous décrirons ici le comportement en milieu acide des différentes oximes ou de leurs dérivés obtenus à partir du nitropropanedial et leur comportement en présence d'hydroxylamine. Ceci nous a conduit à mettre en évidence un équilibre entre le 4-nitroisoxazole et la dioxime du nitropropanedial.

1. *Acidification des ions de la dioxime du nitropropanedial*. — Il est connu <sup>(2)</sup> que l'hydroxylamine réagit sur l'ion énolate (A) du nitropropanedial <sup>(1)</sup> pour donner le monoion de la dioxime correspondante (B). Nous décrirons prochainement les comportements spectrophotométriques ultraviolets et polarographiques de ce composé dont l'étude nous a permis de proposer les structures (B) et (C) pour le mono et le biion :



Par acidification de (B) ou (C) nous avons essayé de mettre en évidence la dioxime du nitropropanedial; comme pour le nitropropanedial <sup>(1)</sup>, nous avons observé une réaction de dégradation. Dans le cas présent, on obtient quantitativement le 4-nitroisoxazole (D) et l'hydroxylamine :



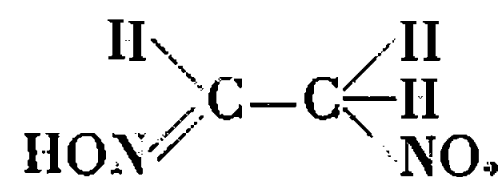


Cette réaction se produit dès pH 6,0 mais à ce pH, elle n'est pas quantitative.

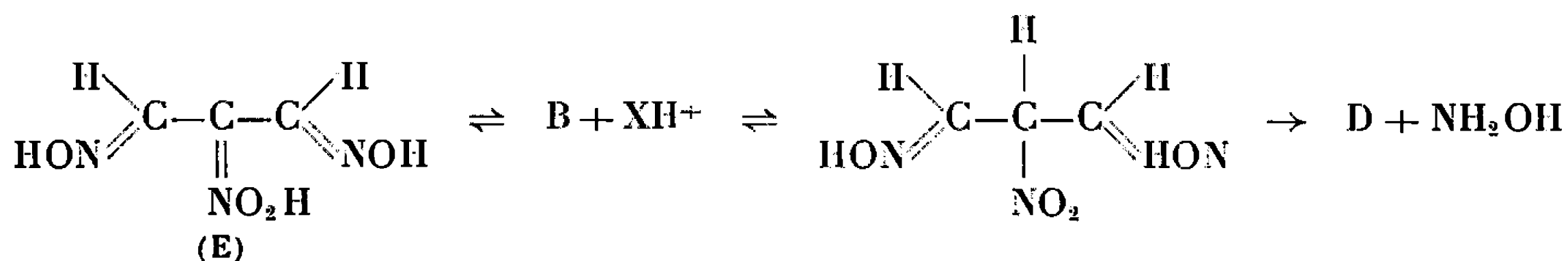
L'acidification des ions méthazonates de constitution voisine,



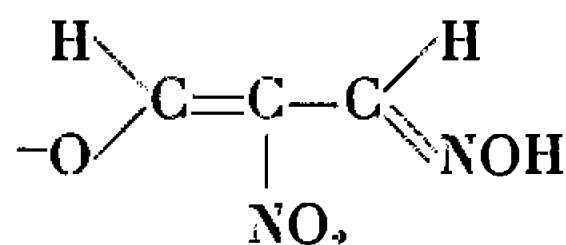
engendrant quantitativement l'acide méthazonique :



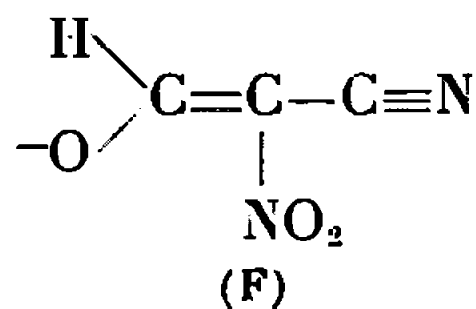
instable, par l'intermédiaire de l'acide nitronique qui se transforme intégralement en forme nitrée vraie, il est raisonnable de penser qu'il en est de même ici. Les ions (C) et (B) fourniraient par acidification la dioxime instable :



2. *Produit d'ouverture du 4-nitroisoxazole en milieu aqueux neutre et alcalin.* — Il est connu que la plupart des isoxazoles s'ouvrent en milieu alcalin, leurs produits d'ouverture sont différents selon la nature et la position des substituants. Jusqu'à présent, pour le dérivé nitré en 4 on pouvait admettre [(<sup>2</sup>), (<sup>1</sup>)] qu'en milieu aqueux alcalin il se formait



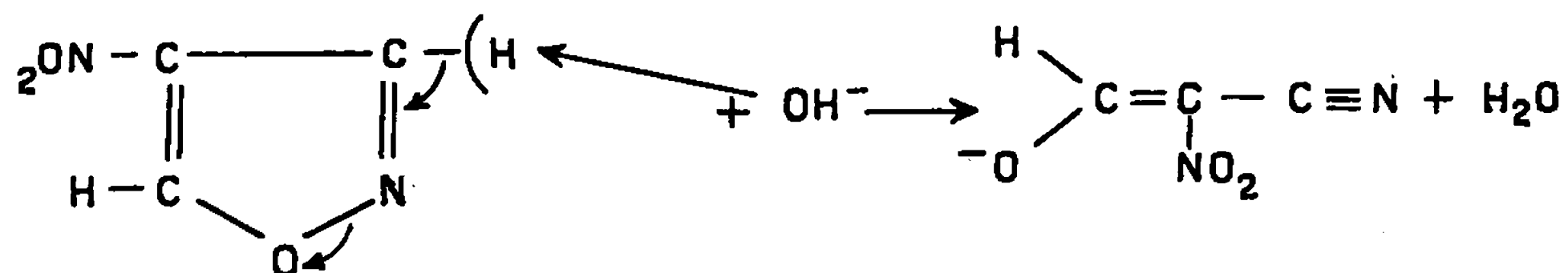
Nous avons isolé le produit d'ouverture en opérant en milieu méthanolique. Une solution méthanolique de 4-nitroisoxazole est alcalinisée par la quantité stœchiométrique de potasse méthanolique ou de méthylate de sodium, on précipite par addition d'éther le sel potassique ou sodique dont l'analyse (calculé, %, C 23,7; H 0,7; N 18,4; K 25,6; trouvé %, C 24,0; H 1,0; N 18,5; K 25,0) correspond au sel de potassium de l'ion :



Les polarogrammes et les spectres ultraviolets du produit d'ouverture en milieu alcoolique et en milieu aqueux sont identiques, il est raisonnable

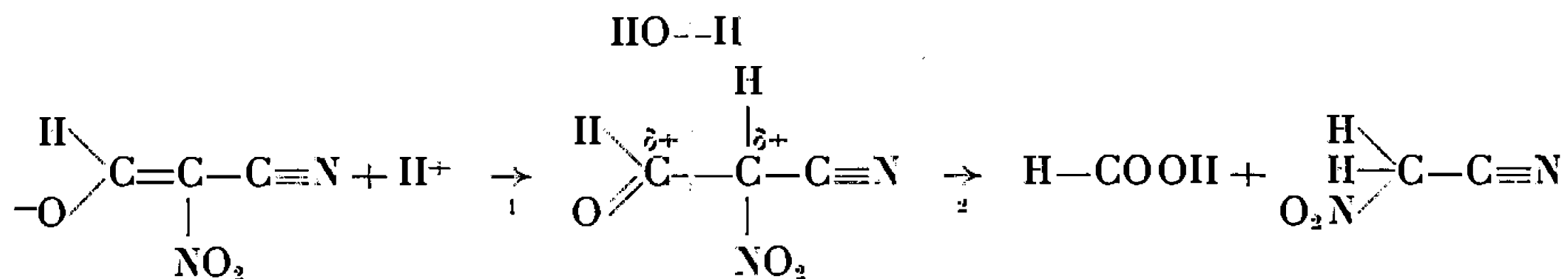


de penser que nous avons affaire au même produit. La réaction s'écrit donc :



3. *Acidification de l'ion énolate (F).* — En milieu aqueux, l'acidification de (F) donne naissance à une réaction de dégradation engendrant du nitroacétonitrile et de l'acide formique. Cette réaction est d'ordre 1 par rapport à (F) et sa vitesse est accrue par les protons; exemple : pH 1,00,  $k = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; pH 1,45,  $k = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; pH 2,8,  $k = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (21°C).

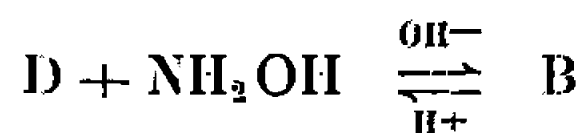
Nous pouvons penser que le mécanisme de cette réaction est analogue à celui proposé pour l'acidification de l'ion énolate du nitropropanedial (<sup>1</sup>) :



la réaction (1) étant l'étape déterminante.

4. *Action de l'hydroxylamine sur le 4-nitroisoxazole.* — L'acidification de (B) engendre (D) et l'hydroxylamine, cette réaction est partielle vers pH 6, nous avons voulu voir si la réaction inverse était possible.

En milieu acide, (D) reste sans effet sur l'hydroxylamine, par contre vers pH 6, on constate la formation partielle de (B). (F) en présence d'hydroxylamine ne fournit pas (B). La réaction :



est donc une réaction équilibrée.

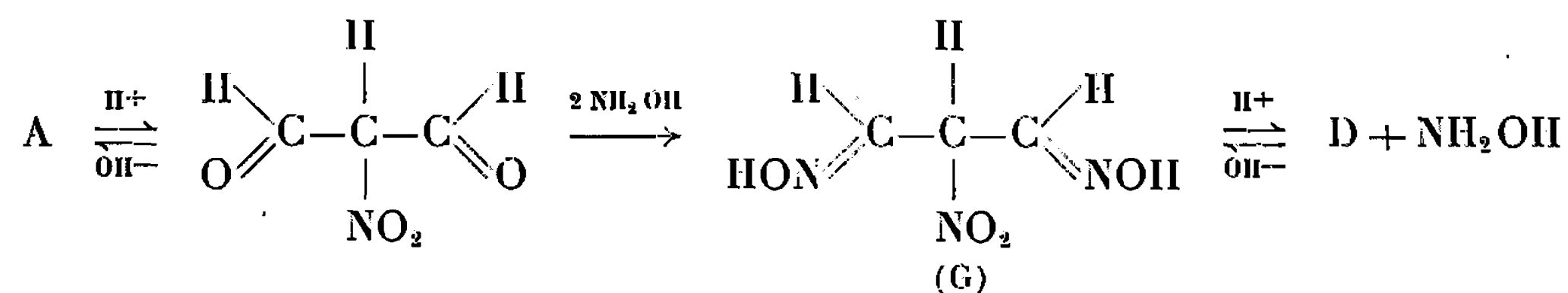
Nous n'avons pu déterminer la constante de cet équilibre à cause des réactions concurrentes : formation et décomposition de (E).

5. *Essai d'explication de la préparation du 4-nitroisoxazole et de la dioxime du nitropropanedial.* — Le premier composé est préparé en faisant agir du chlorhydrate d'hydroxylamine sur une solution aqueuse concentrée de sel sodique de nitropropanedial, tandis que le second est obtenu par action d'hydroxylamine sur le sel sodique du nitropropanedial en tampon carbonate (<sup>2</sup>).

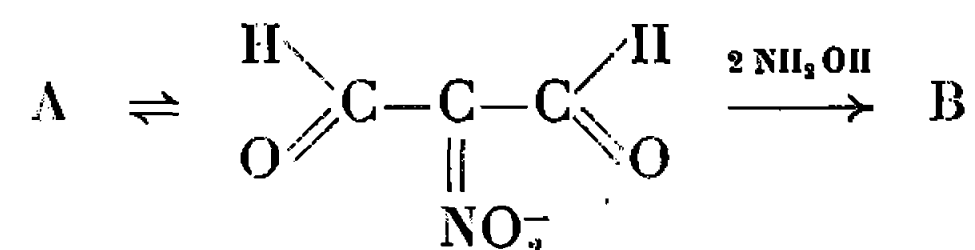
Nous pouvons penser que, conformément à ce qui a été décrit à propos des dialdéhydes, l'action d'hydroxylamine conduit à la formation de dioxime qui, dans le premier cas, est instable, l'équilibre étant fortement



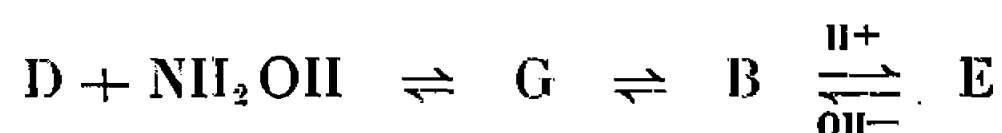
déplacé dans le sens de formation du 4-nitroisoxazole; de plus, au pH où nous opérons, il est probable que c'est le nitropropanedial qui réagira sur l'hydroxylamine. La réaction s'écrirait donc :



Pour la préparation de la dioxime, l'hydroxylamine réagirait sur la forme tautomère de l'ion du nitropropanedial :



L'équilibre s'écrira alors



(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) P. SOUCHAY et S. DESWARTE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6379.

(<sup>2</sup>) H. HILL et W. HALE, *Amer. Chem. J.*, 29, 1903, p. 253.

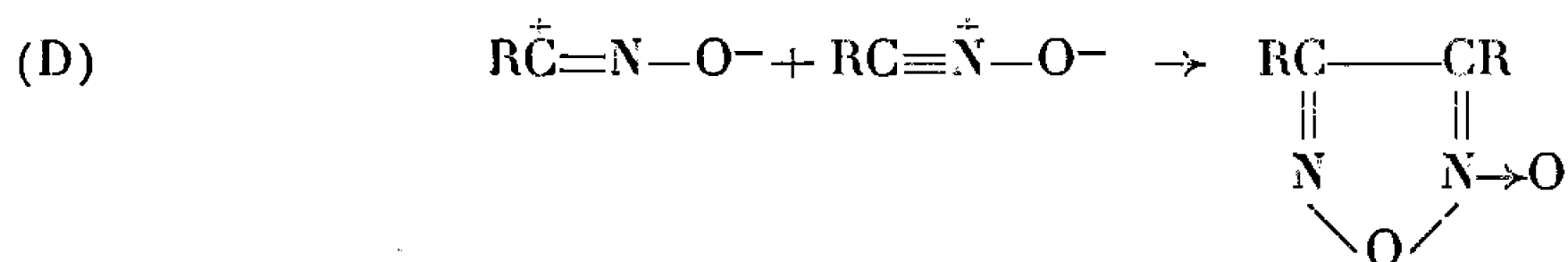
(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences,  
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Comportement en milieu aqueux de quelques oximes de chlorures d'acide carboxylique.* Note (\*) de MM. PIERRE SOUCHAY, JOSEPH ARMAND et M<sup>lle</sup> FRANÇOISE VALENTINI, présentée par M. Georges Champetier.

$C_6H_5COC(NO)Cl$  et  $C_6H_5C(NO)C(NO)Cl$  forment des équilibres avec les oxydes de nitrile correspondants, analogues à ceux étudiés antérieurement <sup>(1)</sup>.  $CH_3COC(NO)Cl$  présente une stabilité remarquable puisqu'on peut mesurer le pK de  $CH_3COC(NO)Cl$ ; son oxime a un comportement voisin; toutefois, on ne peut pas mesurer son pK par suite d'une hydrolyse rapide en acide hydroxamique.

Nous avons montré qu'en solution aqueuse les dérivés halogénés ( $X = \text{halogène}$ ) du type  $RC(NO)X$  [ $R = CH_3, C_6H_5, HC(NO)$ ] se déshydrohalogènent *réversiblement* <sup>(1)</sup> suivant les processus (A) et (B); l'oxyde de nitrile formé est susceptible de se transformer selon les réactions (C) et (D) <sup>(2)</sup>.



Il était intéressant de connaître le comportement de dérivés du même type mais comportant une autre fonction en  $\alpha$ ; aussi avons-nous étudié la chlorisonitrosoacétone, la chlorisonitrosoacétophénone et leurs oximes.

1.  $C_6H_5COC(NO)Cl$  : On l'a obtenue très pure par chloration de l'isonitrosoacétophénone dans du chloroforme <sup>(3)</sup>. A pH 4 elle présente un spectre d'absorption ( $\lambda_{\max} = 276 \text{ m}\mu$ ;  $\varepsilon = 13\,400$ ) nettement différent de celui mesuré dans HCl, 0,1 N ( $\lambda_{\max} = 264 \text{ m}\mu$ ;  $\varepsilon = 9\,000$ ). Le premier spectre ne peut être que celui de l'oxyde de nitrile  $C_6H_5CO\overset{+}{C}=N-O^-$  puisque, d'une part on précipite instantanément à ce pH un ion  $Cl^-$  par  $NO_3Ag$  et, d'autre part, la solution acidifiée à pH 1 par HCl redonne le spectre de  $C_6H_5COC(NO)Cl$ . Par spectrophotométrie ultraviolette, on a mesuré la valeur du rapport  $K = [RCNO][X^-](H^+)/[RC(NO)X]$  en faisant varier le pH et  $[X^-]$ . A 21° et  $0,1 < \mu < 0,2$  on a obtenu pour K une valeur égale à  $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ mole}^2 \cdot l^{-2}$ . On est donc en présence des équilibres (A) et (B). A pH > 5, le spectre évolue assez rapidement avec le temps par suite des réactions (C) et (D).

2.  $C_6H_5C(NO)C(NO)Cl$  : Par chloration de la phénylglyoxime dans l'acide acétique <sup>(4)</sup> on obtient facilement un produit très pur. Le spectre de la chlorophénylglyoxime dans HCl, 0,1 N ( $\lambda_{\max} = 232 \text{ m}\mu$ ;



$\varepsilon = 12\,600$ ) est voisin de la phénylglyoxime ( $\lambda_{\max} = 229\text{ m}\mu$ ;  $\varepsilon = 13\,200$ ). A pH 4 ( $c = 10^{-4}\text{ M}$ ) on a le spectre de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\ddot{\text{C}}=\text{N}-\text{O}^-$  ( $\lambda_{\max} = 266\text{ m}\mu$ ;  $\varepsilon = 12\,100$ ) puisqu'on précipite un ion  $\text{Cl}^-$  par  $\text{NO}_3\text{Ag}$  et que l'acidification à pH 1 par  $\text{HCl}$  redonne le spectre de la chlorophénylglyoxime. On obtient d'ailleurs pour  $K$  une valeur sensiblement constante :  $(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}\text{ M}^2$ , à  $21^\circ$  et  $\mu = 0,2$ .

Dans le cas de l'antichloroglyoxime on avait trouvé  $K = 1,2 \cdot 10^{-5}\text{ M}^2$  dans les mêmes conditions. Il semble donc que le remplacement de  $\text{H}$  par  $\text{C}_6\text{H}_5$  diminue la stabilité de l'ion  $\text{RC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NO}^-)\text{Cl}$ .

3.  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{Cl}$  : Elle a été préparée par chloration de l'isonitrosoacétone dans du chloroforme <sup>(5)</sup>. On dissout 0,1 mole de  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{H}$  dans 175 ml de  $\text{CHCl}_3$  et l'on fait barboter du chlore en maintenant la température à  $20^\circ$ . Au bout de 1 h 15 mn on arrête la chloration (il est passé 125 % de la quantité théorique), on filtre et l'on évapore les 3/4 du filtrat à  $20^\circ$ . On filtre, on lave le précipité avec un peu de chloroforme, puis à l'hexane et l'on recueille 3 g de chloroisonitrosoacétone très pure.

Le spectre dans  $\text{HCl}$ , 0,1 N ( $c = 10^{-4}\text{ M}$ ) reste inchangé jusque vers pH 6. Il change de forme à pH plus élevé et se modifie assez rapidement avec le temps au-dessus de pH 11. Une solution à pH 10 acidifiée par  $\text{HCl}$  à pH 1 redonne le spectre de  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{Cl}$ . A pH 4 on ne précipite pas  $\text{Cl}^-$  avec  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Les spectres tracés passent par un point isobestique ( $\lambda = 250\text{ m}\mu$ ) et ne sont pas modifiés si l'on change la concentration des ions chlorures, à pH donné. A pH  $> 9,8$  le spectre obtenu garde la même forme quand on augmente le pH jusqu'à 11.

Tous ces faits s'expliquent par un équilibre du type acide-base. Le pK mesuré par spectrophotométrie ( $c = 10^{-4}\text{ M}$ ) à  $21^\circ$  et  $\mu = 0,05$  est de  $7,9 \pm 0,06$ . Il est légèrement inférieur à celui de l'isonitrosoacétone (pK  $8,4 \pm 0,06$ ) mesuré par titrage dans les mêmes conditions, par suite de l'effet  $-I$  de  $\text{Cl}$ . Cet effet se manifeste également dans les spectres ultraviolet par un déplacement bathochrome aussi bien pour l'acide que pour l'ion comme le montre le tableau A.

TABLEAU A.

	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{H}$	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{NO}^-)\text{H}$	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{NO}^-)\text{Cl}$
$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ .....	225	229	276	282
$\varepsilon$ .....	10 200	8 600	16 800	16 000

A notre connaissance, le seul dérivé  $\text{RC}(\text{NOH})\text{Cl}$  dont l'ion soit stable est l'amphichloroglyoxime <sup>(6)</sup>. La chloroisonitrosoacétone est un deuxième composé à ion stable mais d'un type différent tant du point de vue groupement en  $\alpha$  que du point comportement chimique. En effet, alors qu'on n'obtient pas de furoxane [réaction (D)] à partir de l'amphichloroglyoxime, on obtient très facilement le diacétylfuroxane en milieu alcalin <sup>(7)</sup>. Ceci implique un déplacement rapide de l'équilibre (B) : le groupement  $\text{CH}_3$  diminue donc fortement la constante d'équilibre  $K$  par rapport à celle

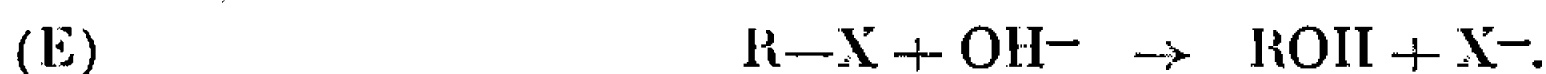


obtenue pour  $R = C_6H_5$ . Pour expliquer cette stabilité inattendue de l'ion  $CH_3COC(NO^-)Cl$  on peut envisager plusieurs hypothèses telles que stabilisation par hyperconjugaison, présence d'une liaison hydrogène, etc.; une étude de R. M. N., en cours, permettra peut-être de résoudre ce problème.

4.  $CH_3C(NOHC)(NOHC)Cl$  : On l'obtient facilement par action de l'hydroxylamine sur la chloroisnitrosoacétone en milieu acide <sup>(8)</sup>. Le spectre ultraviolet dans HCl, 0,1 N ( $\lambda_{max} = 233 m\mu$ ;  $\varepsilon = 14\ 000$ ) rappelle celui de l'antichloroglyoxime <sup>(6)</sup>, ce qui permet de supposer une structure du type anti pour la chlorométhylglyoxime comme l'admettent Ungnade, Fritz et Kissinger <sup>(6)</sup>. On pouvait donc s'attendre à un comportement chimique semblable à celui de l'antichloroglyoxime <sup>(1)</sup> : ce n'est pas le cas.

En effet, à pH 4,5 ( $c = 10^{-4} M$ ) on obtient le spectre de la chlorométhylglyoxime qui se modifie lentement avec le temps de façon irréversible. La vitesse de cette transformation augmente rapidement avec le pH puisqu'à 21°,  $t_{1/2}$  est d'environ 5 h à pH 4,2 et de quelques secondes à pH 7. Cette transformation correspond à une hydrolyse en oxime de l'acide pyruvhydroxamique identifié par spectrophotométrie ultraviolette (acide dans HCl, 0,1 N :  $\lambda_{max} = 235 m\mu$ ;  $\varepsilon = 10\ 600$ . Monoion :  $\lambda_{max} = 275$ ;  $\varepsilon = 11\ 000$ ).

L'acide hydroxamique peut être formé, soit à partir de l'oxyde de nitrile [réaction (C)], soit par hydrolyse du type classique :



Pour préciser cela, nous avons étudié le comportement de l'iodométhylglyoxime préparé selon la méthode de Carbone <sup>(9)</sup>. Son spectre dans HCl, 0,1 N est voisin de celui de la chlorométhylglyoxime puisqu'on observe un maximum à 232 mμ ( $\varepsilon = 12\ 000$ ). A pH 4 on obtient instantanément un spectre qui est la somme des spectres de l'oxime de l'acide pyruvhydroxamique et de l'ion iodure. Ce résultat est en faveur d'un mécanisme du type (E), car les oxydes de nitrile  $RCNO$  dont nous avons étudié le comportement en solution aqueuse ( $R = CH_3, C_6H_5, HC(NOHC), C_6H_5C(NOHC), C_6H_5CO$ ) se décomposent lentement à pH 4 aux concentrations où l'on opère ( $c = 10^{-4} M$ ). Cependant lorsque le pH croît, la vitesse de (C) augmente rapidement, aussi doit-il y avoir concurrence entre (C) et (E) en milieu alcalin.

Le comportement de la chlorométhylglyoxime est donc bien différent de ceux de l'antichloroglyoxime et de la chlorophénylglyoxime. Il n'est pas non plus semblable à celui de l'amphichloroglyoxime puisqu'on peut facilement obtenir la dioxime du diacétylfuroxane en milieu alcalin <sup>(10)</sup>. On peut donc en conclure que le remplacement de H ou  $C_6H_5$  par  $CH_3$  provoque une diminution considérable de la constante K. Pour expliquer



la stabilité inattendue de l'ion  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NO}^-)\text{Cl}$  on peut envisager les mêmes hypothèses qu'au paragraphe 3.

*Remarque.* — La valeur du pK donné dans la littérature <sup>(6)</sup> pour la chlorométhylglyoxime (pK 2,57) est fausse puisque le spectre reste inchangé entre pH 1 et 4.

*En conclusion,* bien que les composés que nous avons étudiés se transforment tous facilement en milieu alcalin, en furoxane, les mesures que nous avons faites en solution diluée permettent de mettre en évidence des différences importantes dans leur comportement.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) SOUCHAY et ARMAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4907; ARMAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966 (sous presse).

(<sup>2</sup>) WERNER et BUSS, *Ber.*, 27, 1894, p. 2200.

(<sup>3</sup>) CLAISEN et MANASSE, *Liebigs Annalen*, 274, 1893, p. 97.

(<sup>4</sup>) PONZIO, *Gazz. Chim. Ital.*, 60, 1930, p. 890.

(<sup>5</sup>) CLAISEN et MANASSE, *Liebigs Annalen*, 274, 1893, p. 98.

(<sup>6</sup>) UNGNADE, FRITZ et KISSINGER, *Tetrahedron*, 19, suppl. 1, 1963, p. 235-248.

(<sup>7</sup>) UNGNADE et KISSINGER, *Tetrahedron*, 19, suppl. 1, 1963, p. 148, note (<sup>12</sup>).

(<sup>8</sup>) PONZIO et CHARRIER, *Gazz. Chim. Ital.*, 37 II, 1907, p. 68.

(<sup>9</sup>) CARBONE, *Gazz. Chim. Ital.*, 62, 1932, p. 428.

(<sup>10</sup>) PONZIO et RUGGIERI, *Gazz. Chim. Ital.*, 53, 1923, p. 709.

(Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du composé moléculaire pyridinoxyde dibromé, chlorure mercurique*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> FRANÇOISE GENET, MM. JEAN-CLAUDE LEGUEN et GEORGES TSOUCARIS, présentée par M. Jean Wyart.

Cette étude a été entreprise principalement afin de préciser une déformation éventuelle de la molécule de chlorure mercurique au voisinage de la liaison fortement polaire azote-oxygène de la fonction aminoxyde du pyridinoxyde. Ce travail avait été commencé par M<sup>lle</sup> Bonpoint <sup>(1)</sup> qui avait pu déterminer des coordonnées atomiques approchées sur une projection; compte tenu de la présence d'un atome très lourd, il nous a

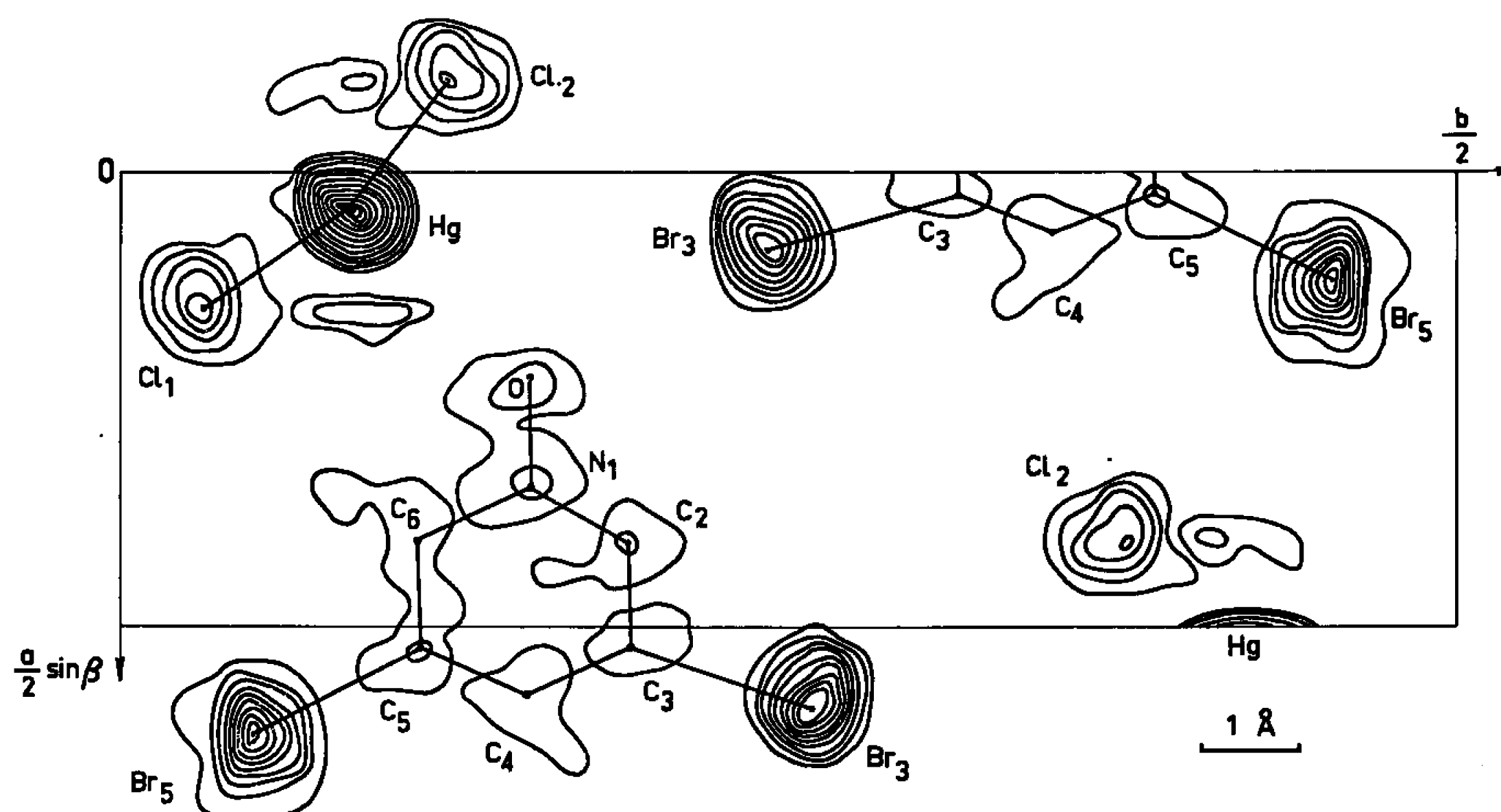


Fig. 1. — Les courbes d'égale densité électronique pour chaque atome ont été tracées à partir du même niveau zéro arbitraire.

paru nécessaire de reprendre cette étude en apportant un soin particulier à l'enregistrement des diagrammes.

Les cristaux ont été préparés par synthèse au laboratoire de M. le Professeur Den Hertog à l'Université Agronomique de Wageningen.

Ils se présentent sous la forme de bâtonnets de 1 à 2 mm de long, à section parallélépipédique d'environ 0,6 mm<sup>2</sup>. Ils ont un aspect blanchâtre et sont couverts d'une poudre fine.

Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$\left. \begin{array}{l} a = 9,2 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ b = 27,1 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ c = 4,08 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{array} \right\} \beta = 97^\circ \pm 1^\circ.$$



Nombre de molécules par maille : 4;

Groupe de symétrie :  $P 2_1/a$ .

Nous avons utilisé une chambre de Weissenberg pour enregistrer les taches des strates  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$  et  $hk3$  et un goniomètre de Buerger pour enregistrer celles de la strate  $0kl$  afin de faciliter la mise à l'échelle des strates précédentes.

Nous avons mesuré le noircissement de ces taches avec un densitomètre, auquel nous avons couplé un appareillage permettant d'attribuer aisément des indices aux réflexions observées <sup>(2)</sup>.

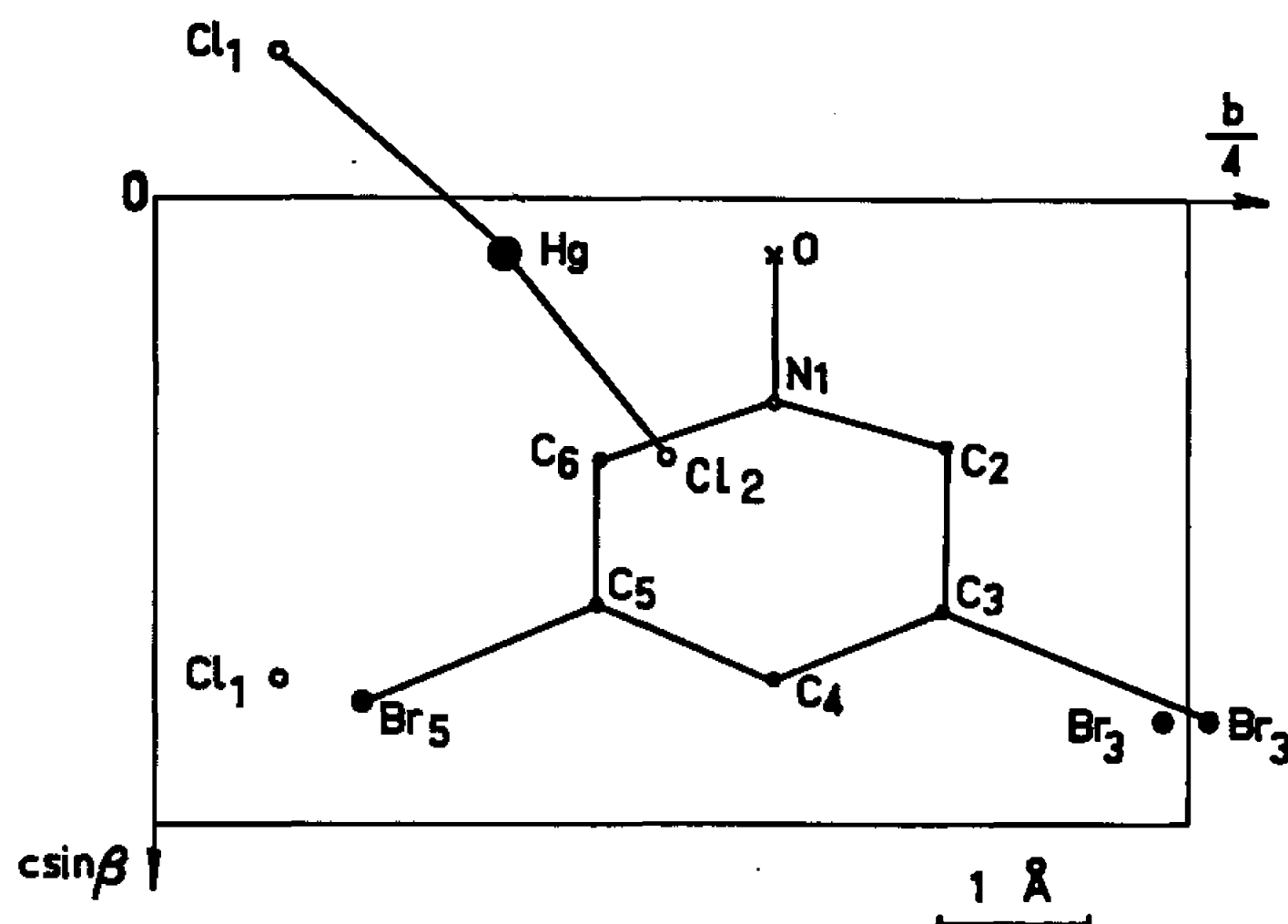


Fig. 2.

Le cristal s'est altéré après 500 h d'exposition au rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre.

L'étude de la projection de Patterson suivant la rangée  $[001]$  nous a permis, en utilisant 300 réflexions de déterminer la position de l'atome lourd. La contribution seule des phases relatives à l'atome de mercure dans un calcul de série de Fourier a fait apparaître les deux atomes de brome et les deux atomes de chlore; enfin une série différence a mis en évidence le noyau pyridinique.

Après affinement des coordonnées  $x$  et  $y$  des douze atomes, le facteur  $R$  est descendu à 0,15; nous avons alors dressé la carte de densité électronique présentée sur la figure 1. Pour cette projection,  $B = 3 \text{ Å}^2$  environ.

La coordonnée  $z$  de l'atome de mercure a été calculée ensuite, comme précédemment par la méthode de l'atome lourd; puis celle des onze autres atomes grâce à des affinements sur un calculateur CAB 500, utilisant successivement les strates  $hk1$ ,  $hk2$  puis  $hk3$ . Nous avons employé la méthode des moindres carrés en calculant seulement les termes diagonaux du système des équations normales. Les coordonnées  $x$  et  $y$  déjà affinées



n'ont pas été retouchées. La figure 2 indique la position de la molécule en projection suivant l'axe [100].

A ce stade les coordonnées des atomes sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
Hg.....	0,035	0,084	0,087
Br <sub>5</sub> .....	0,124	0,450	0,802
Br <sub>3</sub> .....	0,082	0,242	0,84
Cl <sub>1</sub> .....	0,153	0,030	0,763
Cl <sub>2</sub> .....	0,400	0,369	0,417
O.....	0,238	0,150	0,085
N <sub>1</sub> .....	0,344	0,150	0,322
C <sub>2</sub> .....	0,408	0,191	0,400
C <sub>3</sub> .....	0,014	0,305	0,656
C <sub>4</sub> .....	0,095	0,347	0,769
C <sub>5</sub> .....	0,030	0,392	0,650
C <sub>6</sub> .....	0,383	0,107	0,421

Nous poursuivons actuellement l'affinement tridimensionnel de cette structure à l'aide d'un calculateur plus puissant utilisant le programme de Busing et Lévy; mais déjà les résultats précédents nous ont permis de calculer les distances Hg-Cl, qui sont de 2,31 Å, dans la molécule de chlorure mercurique qui ne semble pas linéaire.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) M<sup>lle</sup> BONPOINT, *Diplôme d'Études supérieures*, Université de Paris, 1962.

(2) Brevet C. N. R. S., en dépôt.

(Laboratoire de Cristallographie C. N. E. T.-C. N. R. S.  
du Centre de Recherches de Lannion, Côtes-du-Nord  
et Laboratoire de Cristallographie de Bellevue, Hauts-de-Seine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence apparente d'un « ion complexe »  $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$  ou  $\text{LnO}^+$  dans de nombreux composés des terres rares.* Note (\*) de M. PAUL CARO, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen des structures connues d'un certain nombre de composés oxygénés des terres rares conduit à supposer l'existence d'un groupe complexe  $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$  ou  $\text{LnO}^+$  pour lequel la distance Ln-O est anormalement courte. On suggère que ce groupe constitue un ion complexe possédant des sels propres. Des anomalies (effet néphélauxétique) observées dans les spectres optiques de certains de ces composés apportent l'hypothèse d'une liaison Ln-O de type covalent.

On sait que les oxydes de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  présentent trois formes cristallines : A, hexagonale ; B, monoclinique ; C, cubique <sup>(1)</sup>. Du lanthane au néodyme, la structure thermodynamiquement stable est l'hexagonale, la transformation  $C \rightarrow A$  a lieu à températures croissantes, la transformation inverse n'a jamais été observée. La forme B est la forme stable à haute température du samarium à l'holmium. La transformation  $C \rightarrow B$  est parfois réversible <sup>(2)</sup>. Récemment M. Foëx, J. P. Coutures et J. P. Traverse ont établi l'existence d'une forme cristallographique du type A pour les oxydes de dysprosium, holmium et gadolinium [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>] observée à très haute température près du point de fusion.

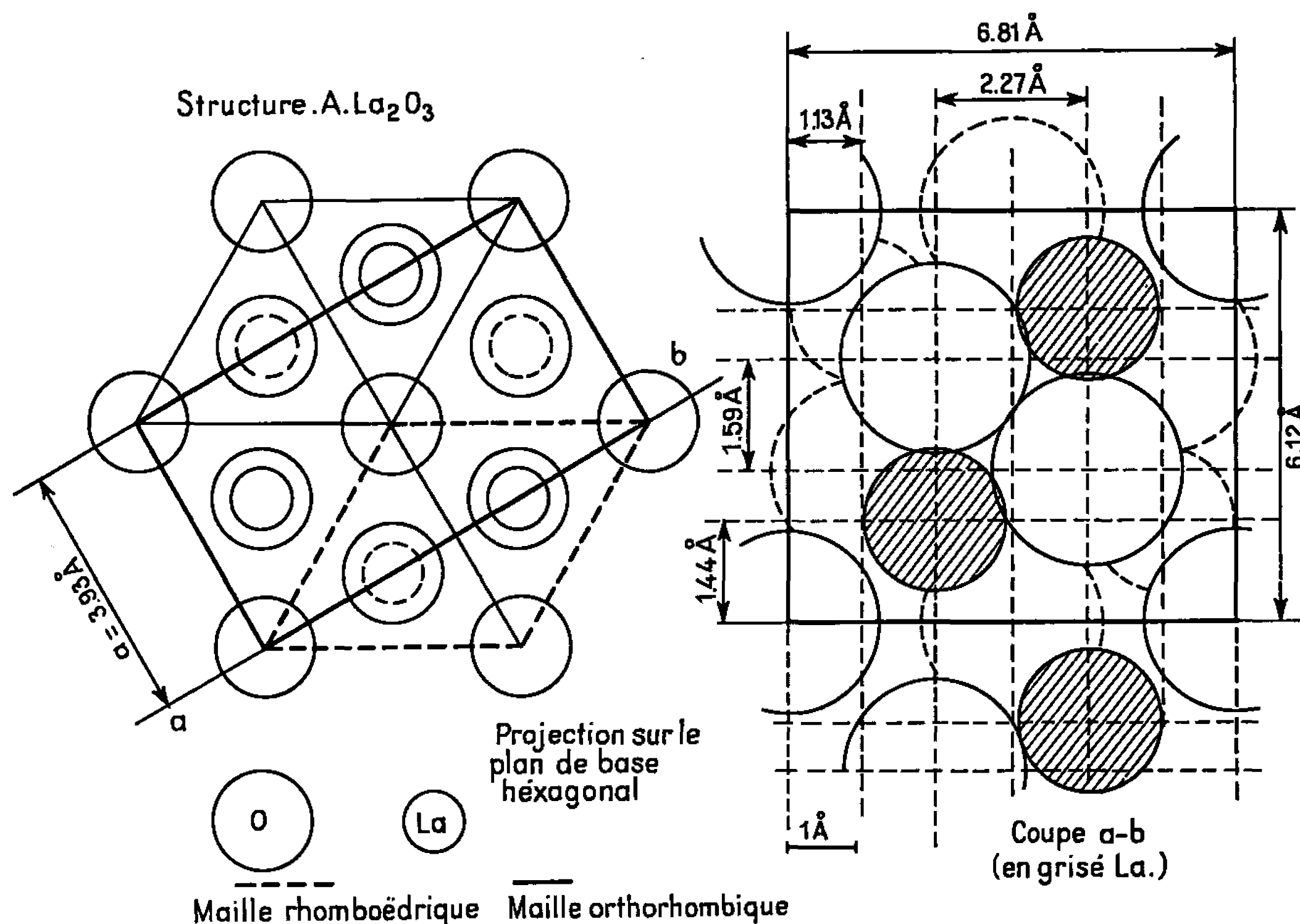
La structure de la forme A des oxydes de terres rares est connue avec précision par les mesures de diffraction neutronique de W. C. Kœhler et O. E. Wollan <sup>(5)</sup> qui sont en accord avec la structure prédite par L. Pauling <sup>(6)</sup>. Celle-ci est caractérisée par une coordinence du cation égale à 7, avec 4 proches voisins et 3 éloignés. Une nouvelle détermination de la structure par Müller-Buschbaum et Schnering <sup>(7)</sup> montre l'existence d'un submicromaclage donnant deux mailles d'orientation statistiquement distribuées, chacune d'elles reste cependant identique au modèle de L. Pauling. Si l'on observe ce modèle de façon à faire apparaître une maille orthorhombique reproduite sur la figure 1, on s'aperçoit que deux atomes de terres rares et deux atomes d'oxygène forment un groupe cruciforme au centre d'un polyèdre constitué de huit atomes d'oxygène régulièrement répartis autour du centre de ce groupe cruciforme. La structure est ainsi constituée de couches d'atomes d'oxygène alternant avec des couches de groupes cruciformes pour lesquels la distance Ln-O est très courte (2,30 Å dans le cas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). La composition du groupe cruciforme est  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  et il est frappant de constater la similitude que présente la structure vue sous cet angle avec celle des oxychlorures  $\text{LnOCl}$  qui sont constitués de couches alternées d'ions  $\text{Cl}^-$  et de chaînes  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  dont l'arrangement est différent de celui de  $\text{ALn}_2\text{O}_3$ , mais où la distance Ln-O (2,30 Å pour le lanthane) est conservée. Cette même distance se conserve dans les composés analogues  $\text{LnOBr}$  et  $\text{LnOI}$  <sup>(8)</sup>. Pour mettre



en valeur les différences entre les atomes d'oxygène la formule de l'oxyde  $\text{ALn}_2\text{O}_3$  pourrait s'écrire  $(\text{Ln}_2\text{O}_2)\text{O}$ .

W. H. Zachariasen <sup>(9)</sup> a, par ailleurs, établi la structure des oxysulfures  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Cette structure est très voisine de celle proposée par L. Pauling pour  $\text{ALn}_2\text{O}_3$ ; les atomes de soufre occupent les positions des oxygènes éloignés du cation, formant ainsi des couches entre les groupes analogues  $\text{Ln}_2\text{O}_2$ .

Au cours de la décomposition thermique des carbonates et des oxalates de terres rares, on observe pour la série cérique, à l'exception du cérium



et jusqu'au gadolinium compris, un composé intermédiaire dont la formule correspond à  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  [<sup>(10)</sup>, <sup>(11)</sup>, <sup>(12)</sup>]. Ce corps peut également se rencontrer au cours de la calcination à l'air de sels de terres rares à moyenne température, ou par chauffage des oxydes dans le gaz carbonique <sup>(12)</sup>. Il est très bien défini pour le lanthane, il est stable jusqu'à 800°C et son diagramme de poudre montre que la structure est hexagonale,  $a = 7,76 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,47 \text{ \AA}$ . La valeur donnée pour  $a$  est sensiblement le double de celle de  $\text{ALa}_2\text{O}_3$  ( $3,93 \times 2 = 7,86 \text{ \AA}$ ). Si, par analogie avec  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , on suppose que les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  occupent la place des atomes de S donnant ainsi la formule  $\text{CO}_3(\text{Ln}_2\text{O}_2)$ , on trouve, en assumant les groupes carbonates ( $\sim 2,7 \text{ \AA}$  sur  $5,3 \text{ \AA}$ ) verticaux, que la distance  $c$  doit être voisine de  $9,4 \text{ \AA}$ . (Le groupe  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  étant pris d'après la figure 1 comme une sphère d'environ  $5,2 \text{ \AA}$  de diamètre presque tangente aux groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  verticaux dans la position des oxygènes de base.) Si l'orien-



tation des  $\text{CO}_3$  placés aux sommets successifs du rhomboèdre est différente, le paramètre  $a$  est doublé.

Il est intéressant d'observer qu'une disposition analogue se rencontre pour le minéral bastnaësité  $\text{LnFCO}_3$  <sup>(13)</sup> où des couches  $\text{LnF}$  alternent avec des couches de groupes  $\text{CO}_3$  verticaux donnant une structure hexagonale  $a = 7,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,79 \text{ \AA}$ , très proche des paramètres mesurés pour  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ . On peut remarquer à cet égard que les fluorures  $\text{LnF}_3$  du type hexagonal « tysonite » (La à Eu, ainsi que Ho et Tm) sont constitués de couches hexagonales  $\text{LnF}$  ( $\text{La-F} = 2,36 \text{ \AA}$ ) séparées par des atomes de fluor pour lesquels les distances  $\text{La-F}$  sont  $2,36 \text{ \AA}$  et  $2,70 \text{ \AA}$  <sup>(8)</sup>. D'une façon assez analogue à  $\text{ALn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LnF}_3$  hexagonal pourrait s'écrire  $(\text{LnF}_2)\text{F}$ . Par contre, pour la structure du type  $\text{YF}_3$  (Sm à Lu), les distances  $\text{Y-F}$  sont toutes équivalentes <sup>(14)</sup>. La difficulté de distinguer entre les atomes de fluor et d'oxygène <sup>(15)</sup> rend difficile la comparaison avec les structures quadratique et rhomboédrique des oxyfluorures  $\text{LnOF}$  <sup>(16)</sup>.  $\text{LnF}_3$  et  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  forment des solutions solides très étendues <sup>(16)</sup>.

D'autres composés de structures connues présentent des caractères analogues :  $\text{MoO}_4\text{La}_2$  est constitué de couches alternées de groupes  $\text{MoO}_4$  et de groupes  $\text{La}_2\text{O}_2$  dans une disposition très voisine de celle des oxychlorures <sup>(17)</sup>. Il peut donc se formuler  $\text{MoO}_4(\text{La}_2\text{O}_2)$ . A côté des orthoborates normaux  $\text{BO}_3\text{Ln}$ , on connaît des composés  $3\text{Ln}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$ . S. F. Bartram <sup>(18)</sup> a montré que la structure est monoclinique et que la seule symétrie possible pour l'ion borate est celle de l'ion orthoborate  $\text{BO}_3^{3-}$ , par conséquent la formule doit s'écrire  $(\text{BO}_3)_2(\text{Ln}_2\text{O}_2)_3$ .

D'autres composés de structures inconnues font intervenir le même type de « cation complexe » <sup>(19)</sup> :  $\text{LnONO}_3$  nitrates basiques observés au cours de la décomposition des nitrates cériques;  $\text{Ln}_2\text{O}_3, \text{SO}_3 = \text{SO}_4(\text{Ln}_2\text{O}_2)$  observés au cours de la décomposition des sulfates cériques <sup>(20)</sup>;  $\text{LnO}(\text{OH})$  hydroxydes « basiques » des terres cériques, et peut être aussi  $\text{SiO}_3\text{Ln}_2 = \text{SiO}_3(\text{Ln}_2\text{O}_2)$  et le composé correspondant du germanium. Enfin, on connaît les analogues des oxythiosulfures :  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Se}$  et  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ .

C. K. Jørgensen et coll. <sup>[(21), (22)]</sup> ont par ailleurs attiré l'attention sur un phénomène observé dans l'étude des spectres optiques des oxydes de terres rares ou de leurs solutions dans d'autres oxydes. Il s'agit de l'effet néphélauxétique. Il consiste en un déplacement vers le rouge des bandes d'adsorption par rapport à leur position pour l'ion libre  $\text{Ln}^{3+}$ . Ce déplacement est beaucoup plus important pour les oxydes qu'il ne l'est pour les chlorures (5 fois plus) et même pour les iodures. Il est également très marqué pour les composés  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Te}$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$  <sup>(22)</sup>. Cet effet peut être considéré comme le signe d'une tendance à une liaison covalente. Les distances  $\text{Ln-O}$  observées dans les oxysels sont considérées par C. K. Jørgensen et coll. comme « extraordinairement courtes » <sup>(22)</sup>.

Sans vouloir isoler artificiellement dans les cristaux des molécules ou des polymolécules, la répétition frappante du même groupe à travers un



grand nombre de composés suggère que le cation trivalent  $\text{Ln}^{3+}$  forme, surtout dans la série cérique, une association avec l'oxygène pour donner un « complexe »  $\text{LnO}^+$  ou  $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$  caractérisé par une courte distance de liaison (2,30 Å pour le lanthane) légèrement inférieure à la somme des rayons ioniques. Cette association se traduit par une série de sels du « cation complexe » parallèle à la série de sels du cation normal, mais possédant des propriétés physiques et chimiques nettement différentes <sup>(23)</sup>.

(\*) Séance du 21 février 1966.

(<sup>1</sup>) LE ROY EYRING et BO. HOLMBERG, *Nonstoichiometric Compounds (Advances in Chemistry Series, 39, A.C.S. Washington D.C., 1963, p. 46-57)*.

(<sup>2</sup>) J. O. SAWYER, B. G. HYDE et LE ROY EYRING, *Inorganic Chemistry*, 4, 1965, p. 426.

(<sup>3</sup>) M. FOËX, J. P. TRAVERSE et J. P. COUTURES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3670.

(<sup>4</sup>) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 149.

(<sup>5</sup>) W. C. KÖHLER et O. E. WOLLAN, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 741.

(<sup>6</sup>) L. PAULING, *Z. Krystallogr.*, 69, 1928, p. 415.

(<sup>7</sup>) MÜLLER-BUSCHBAUM et SCHNERING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 340, 1965, p. 232.

(<sup>8</sup>) A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 3<sup>e</sup> édition, Clarendon Press, Oxford, 1962.

(<sup>9</sup>) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 60.

(<sup>10</sup>) P. CARO et J. LORIER, *J. Rech. C.N.R.S.*, n° 39, 1957, p. 107-118.

(<sup>11</sup>) G. PANNETIER, J. NATAF et A. DEREIGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5<sup>e</sup> série, 1965, p. 318-321.

(<sup>12</sup>) E. L. HEAD et C. E. HOLLEY, Jr, *Rare Earth Research*, II, Gordon and Breach, New York, 1964, p. 51-63.

(<sup>13</sup>) G. DONNAY et J. D. H. DONNAY, *Amer. Mineralogist*, 38, 1953, p. 932-963.

(<sup>14</sup>) A. ZALKIN et D. H. TEMPLETON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2453.

(<sup>15</sup>) D. H. TEMPLETON, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 788.

(<sup>16</sup>) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 231.

(<sup>17</sup>) L. G. SILLÉN et K. LUNDBORG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 252, 1943, p. 2-9.

(<sup>18</sup>) S. F. BARTRAM, *Rare Earth Research*, II, Gordon and Breach, New York, 1964, p. 165-180.

(<sup>19</sup>) F. TROMBE, J. LORIER, C. HENRY LA BLANCHETAIS et F. GAUME-MAHN, in P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris.

(<sup>20</sup>) M. W. NATHANS et W. W. WENDLANDT, *J. inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 869-879.

(<sup>21</sup>) C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO et E. RITTERSHAUS, *Zeitschrift für Naturforschung*, 19 A, 1964, p. 424-432 et 20 A, 1965, p. 54.

(<sup>22</sup>) C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO et J. FLAHAUT, *Journal de Chimie physique*, 1965, p. 444-448.

(<sup>23</sup>) Contrat A E G. A T (II-I). 1109.

(Département de Chimie, Université de l'État d'Arizona, Tempe, Arizona.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Siliciuration superficielle du molybdène en régime de diffusion*. Note (\*) de MM. **JACQUES AUBRY**, **ROGER DUVAL** et **BERNARD ROQUES**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsque la siliciuration superficielle du molybdène se déroule entièrement en régime de diffusion, la cinétique de croissance du revêtement de disiliciure obéit à des lois simples que nous avons déterminées quantitativement.

Des déviations, qui correspondent à une période de mise en régime, peuvent apparaître dans la pratique.

En régime de diffusion, la siliciuration superficielle du molybdène donne lieu essentiellement à la formation d'un revêtement de disiliciure, bien que le diagramme d'équilibre prévoie l'existence de trois phases intermédiaires entre le molybdène et le silicium :  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  et  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

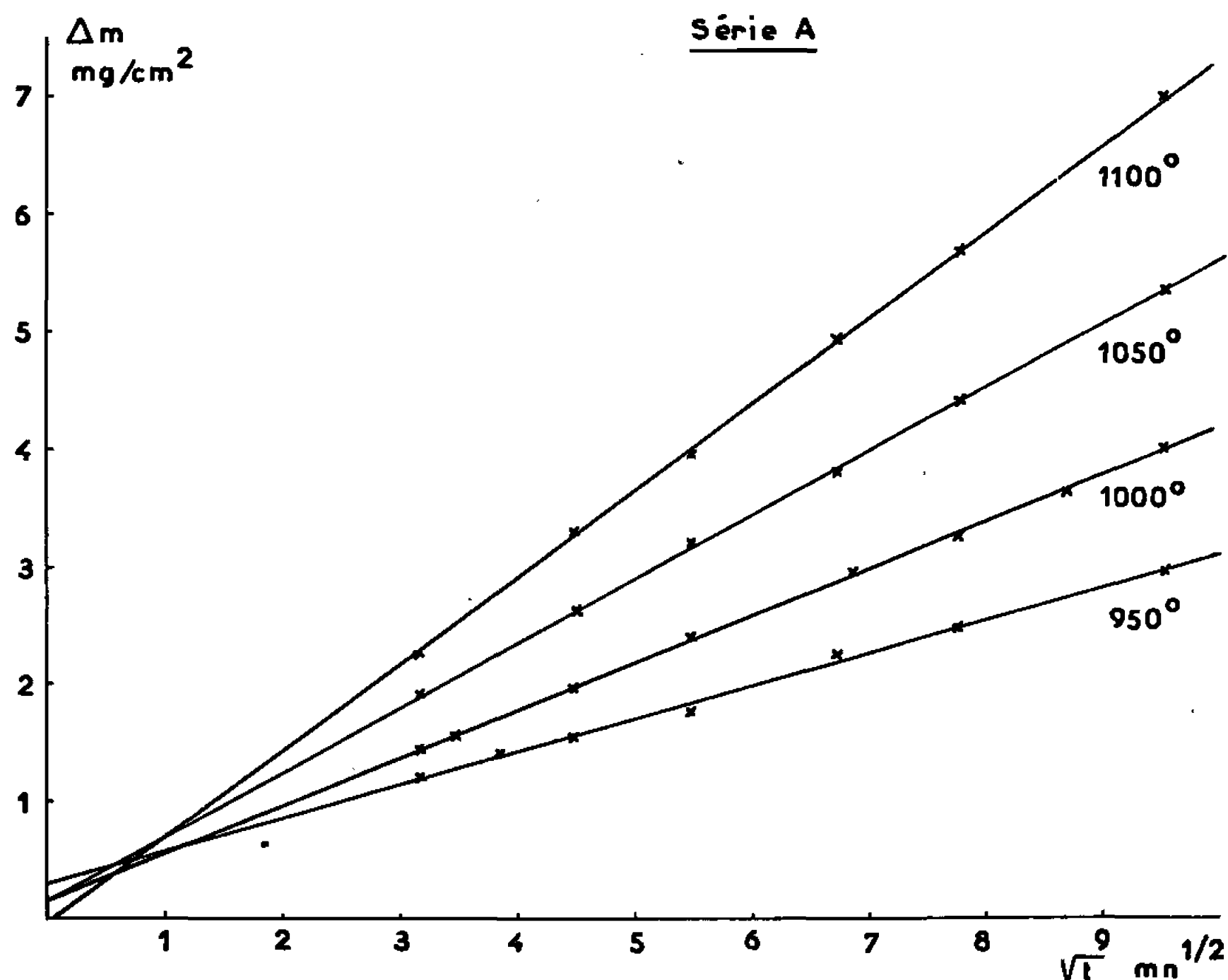


Fig. 1.

Les paramètres cinétiques de ce processus ont fait l'objet de plusieurs déterminations [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)]; les résultats présentent des divergences inattendues, eu égard aux principes de la diffusion en système polyphasé.

Pour éclaircir ce point, nous avons procédé à une étude comparative en mettant en œuvre trois variantes d'un procédé de siliciuration en phase gazeuse, sur un lot d'échantillons cylindriques de molybdène dont la



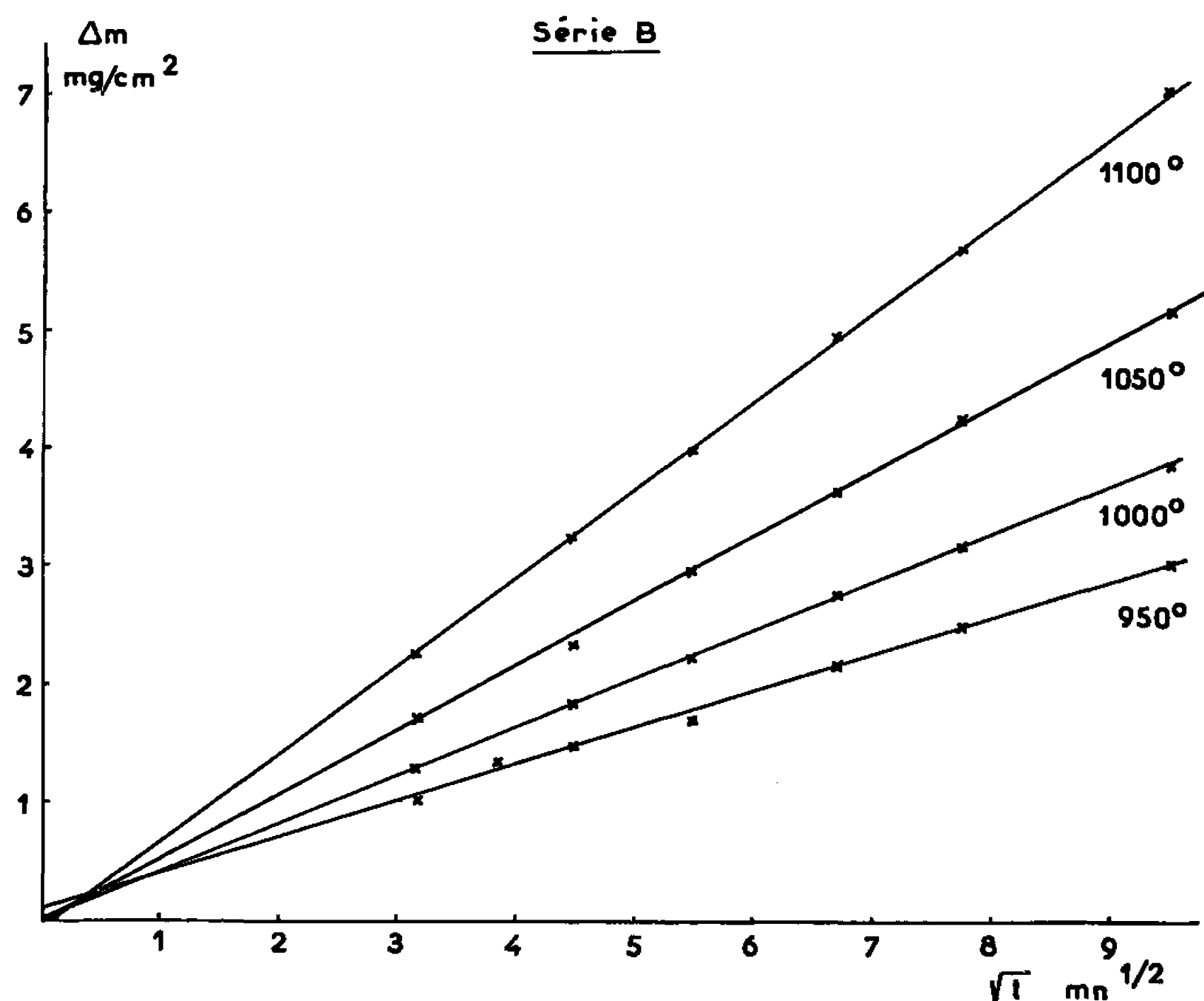


Fig. 2.

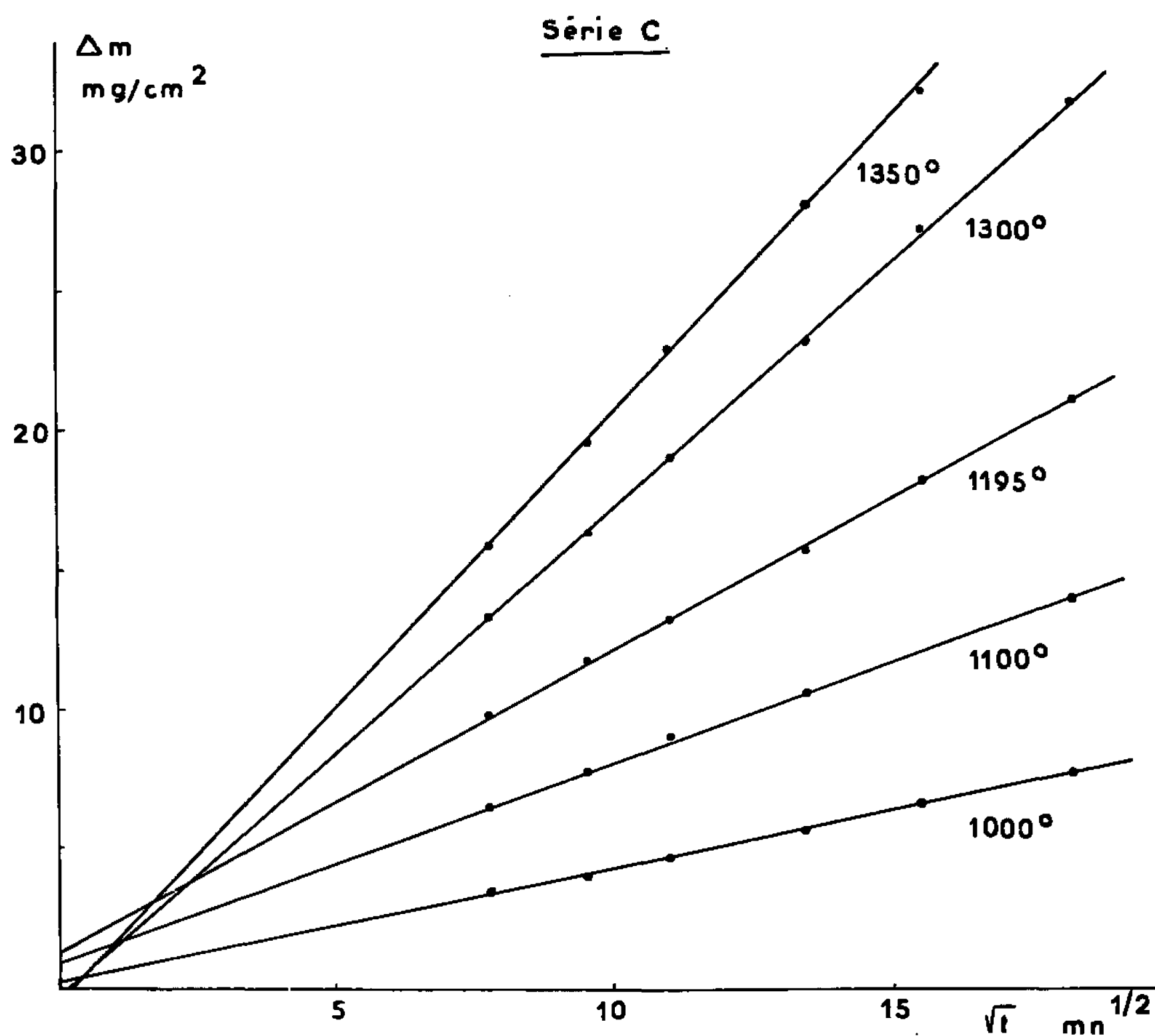
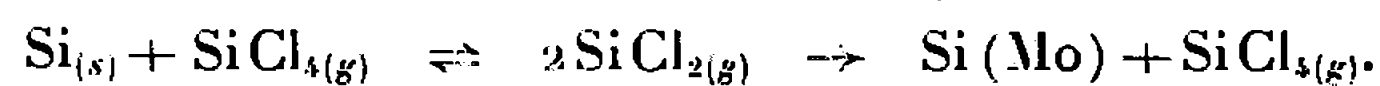


Fig. 3.

pureté est de 99,95 %. Dans chacune d'elles, le transport du silicium est assuré par l'intermédiaire du dichlorure, suivant les réactions



Il est suffisamment rapide pour qu'un régime de diffusion s'établisse.



Les deux premières séries d'essais, A et B, ont été réalisées dans une enceinte préalablement dégazée; une pression de tétrachlorure de silicium égale à 80 mm de mercure, était maintenue pendant les réactions. Dans la série A, les barreaux de molybdène étaient enfouis dans de la poudre de silicium à 99,9 %, alors que dans la série B, les échantillons métalliques étaient séparés de la phase donneuse par une mince couche de laine de quartz.

Les échantillons de la série C étaient traités en tubes de quartz de faible volume, dégazés puis scellés après introduction du tétrachlorure, à 25°C et sous une pression de 80 mm de mercure.

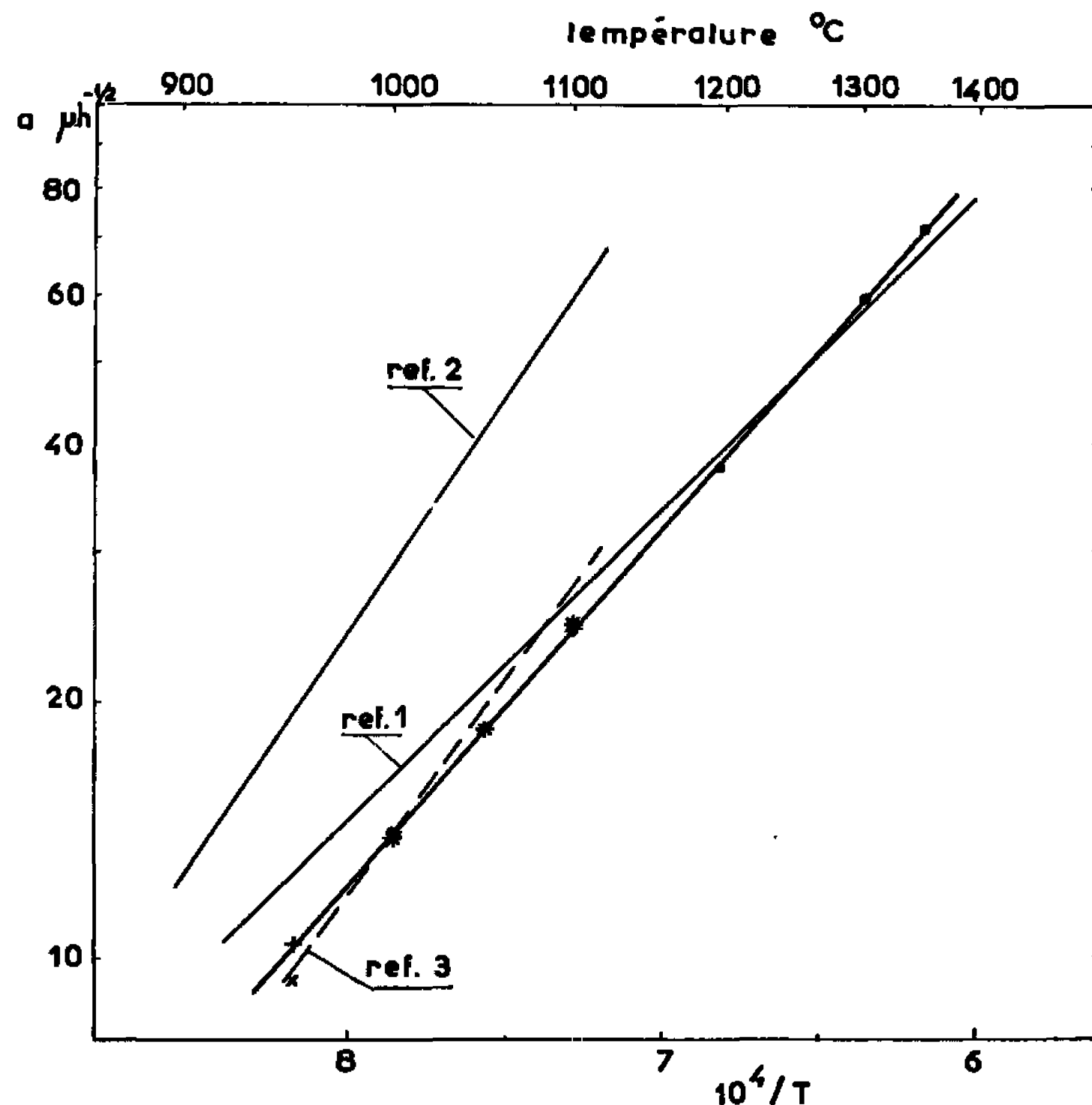


Fig. 4.

Les siliciurations étaient suivies par gravimétrie; après traitement de diffusion, l'épaisseur de la couche de disiliciure formée est calculée à partir de l'augmentation de poids par unité de surface de l'échantillon. Nous nous sommes assurés de la validité de cette méthode par des examens micrographiques qui ont montré que la formation des siliciures  $\text{Mo}_3\text{Si}_3$  et  $\text{Mo}_3\text{Si}$  pouvait être négligée.

Les résultats obtenus par les trois procédés mis en œuvre sont traduits sur les figures 1, 2 et 3, qui représentent le gain de poids par unité de surface en fonction de la racine carrée de la durée de siliciuration.

Les trois séries d'isothermes confirment l'établissement d'un régime de diffusion, à la fois par leur linéarité et par l'excellent accord des coefficients angulaires correspondants.



Ces coefficients, exprimés en microns/heure<sup>1/2</sup>, sont les constantes de vitesse  $a$  des lois de croissance parabolique du revêtement de disiliciure :

$$e = at^{\frac{1}{2}}.$$

Leurs variations en fonction de la température, traduites sur la figure 4 en coordonnées  $(\log a, 1/T)$ , vérifient une loi du type

$$a = A \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right),$$

avec

$$A = 27\,000 \mu \cdot h^{-\frac{1}{2}}, \quad Q = 19\,150 \text{ cal/mole.}$$

La figure 4 permet d'ailleurs de comparer nos résultats avec les données bibliographiques.

A partir de ces données, il serait possible de prévoir et de reproduire à volonté le mode d'exécution d'un revêtement préchoisi, si la siliciuration se déroulait entièrement en régime de diffusion.

Or, les figures 1, 2 et 3 montrent que ce régime ne s'établit pas obligatoirement dès les premiers instants, puisque les isothermes ne passent pas toutes par l'origine.

Ces déviations, qui n'avaient jamais été signalées, nous paraissent susceptibles d'expliquer la dispersion des résultats obtenus suivant les conditions opératoires. Nous avons constaté qu'elles étaient reproductibles dans une même série d'expériences, mais elles sont difficilement prévisibles, compte tenu des nombreux paramètres qui peuvent influencer la mise en régime. Ainsi, l'étude cinétique du régime de diffusion nécessite de suivre, à chaque température, l'avancement de la siliciuration en fonction du temps, alors que les résultats d'une série de traitements de même durée suffiraient en principe dans le cas idéal.

Enfin, nos observations amènent à conclure que la mise en œuvre d'un procédé dit « de diffusion pure » ne permet pas de contrôler systématiquement la siliciuration et requiert un étalonnage préalable.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) H. BÜCKLE, *Schutzschichtenprobleme bei Hochtemperaturwerkstoffen* (5<sup>e</sup> Plansee-Seminar Reutte, 1964; *Proceedings*, Springer-Wien, 1965, p. 31).

(<sup>2</sup>) P. R. GAGE, R. W. BARTLETT, *Trans. Metallurg. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 832.

(<sup>3</sup>) A. R. COX et R. BROWN, *J. less-common Metals*, 6, 1964, p. 51.

(<sup>4</sup>) G. V. SAMSONOV, M. S. KOVAL'CHENKO, *Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. R. S. R.*, 1, 1959, p. 32.

(Laboratoire de Métallurgie  
et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences,  
associé au C. N. R. S.,  
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux phases ternaires intermétalliques ZrFeSi et TiFeSi. Note (\*) de MM. WILLIAM FREUNDLICH et NEMATOLLAH FARROKHI MOCHAI, présentée par M. Georges Chaudron.*

L'étude des systèmes FeSi-Zr et FeSi-Ti a mis en évidence deux phases ternaires de composition ZrFeSi et TiFeSi. Leurs préparations et certaines de leurs propriétés sont examinées. Les composés ZrFeSi et TiFeSi ne sont pas isotypes. Ils donnent deux séries de solutions solides limites; à 1400° les domaines d'existence correspondants sont :  $Zr_{1-x}Ti_xFeSi$  et  $Ti_{1-y}Zr_yFeSi$  avec  $0 \leq x \cong y \leq 0,35$ .

Ce travail concerne l'identification et les propriétés de deux phases ternaires intermétalliques ZrFeSi et TiFeSi. Les deux composés mis en évidence par l'analyse radiocristallographique sont obtenus, soit par réaction d'addition entre le binaire FeSi et le zirconium ou le titane, soit par synthèse directe. Précisons les deux modes de préparation : dans le premier cas, nous opérons en creuset d'alumine sous vide élevé, à 1300° pendant 2 h; dans le second cas, nous opérons en tubes de silice, scellés sous vide élevé, entre 1150 et 1250° pendant 12 à 24 h, pour éviter la perte de silicium non combiné.

*Phase ZrFeSi.*

$d$ (Å).	I.	$d$ (Å).	I.
3,43.....	m	2,16.....	tff
3,18.....	tf	2,045.....	TF
3,02.....	tf	1,950.....	F
2,91.....	tff	1,590.....	tff
2,47.....	tf	1,577.....	tff
2,44.....	TF	1,512.....	m
2,38.....	m	1,471.....	m
2,34.....	TF	1,444.....	m
2,28.....	tff	1,411.....	f
2,23.....	f	1,393.....	tff
		1,290.....	F

*Phase TiFeSi.*

$d$ (Å).	I.	$d$ (Å).	I.
5,5.....	tff	2,045.....	F
3,15.....	tff	1,800.....	f
2,93.....	tff	1,765.....	m
2,70.....	tff	1,740.....	m
2,50.....	tff	1,499.....	tff
2,34.....	TF	1,376.....	m
2,14.....	TF	1,353.....	f
		1,325.....	F

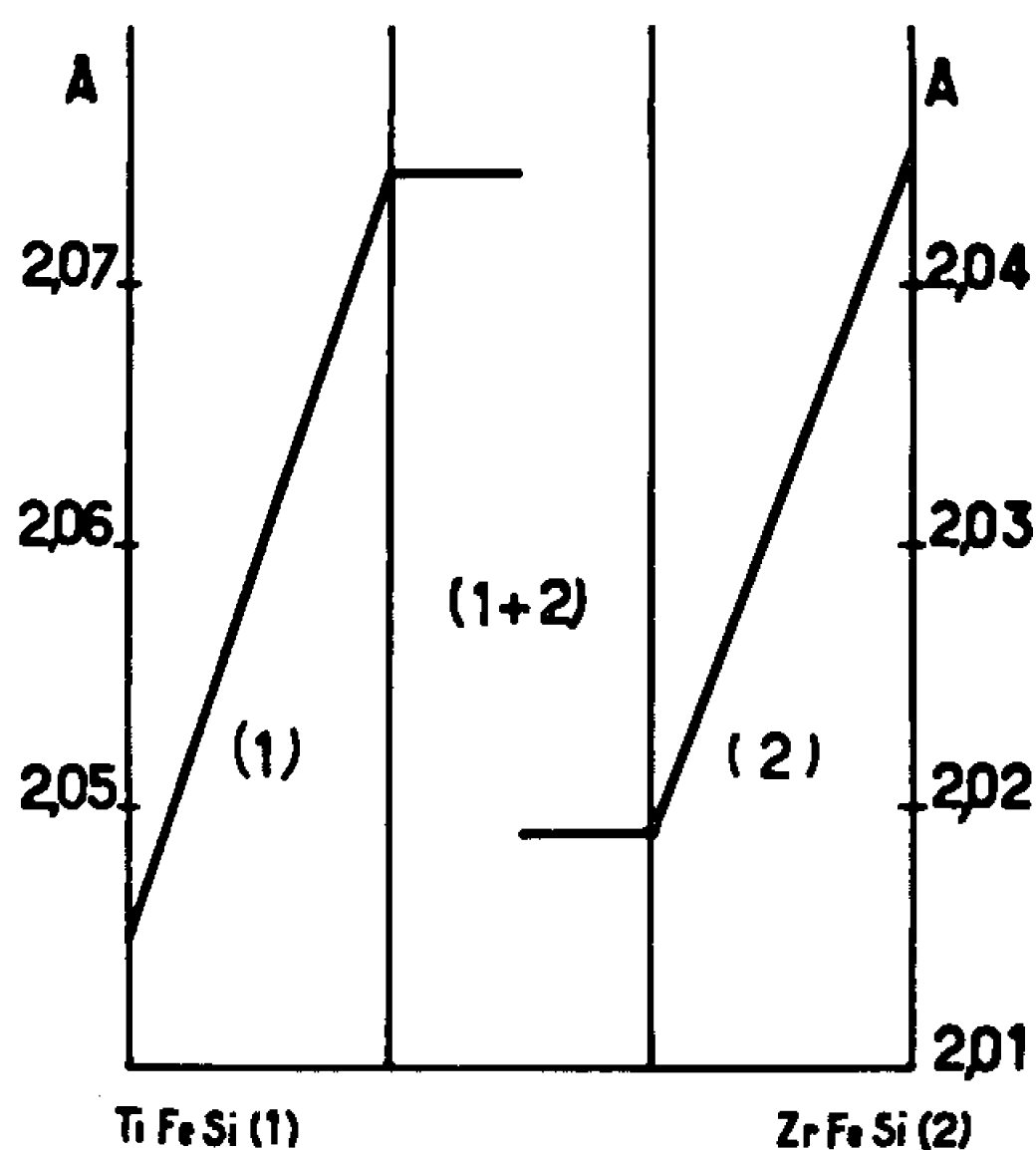
Les diagrammes de diffraction X des poudres et l'analyse chimique confirment l'homogénéité et la composition des phases préparées.

Les deux composés ternaires sont facilement mis en solution par une fusion avec un mélange des carbonates de sodium et de potassium et de borax, suivie d'une solubilisation dans l'acide chlorhydrique dilué.



A l'air ou en atmosphère d'oxygène pur,  $\text{ZrFeSi}$  et  $\text{TiFeSi}$  sont pratiquement inaltérables jusqu'à  $400^\circ$ . L'oxydation, rapide à température plus élevée, donne à  $1200^\circ$  respectivement, le silicate de zirconium  $\text{ZrSiO}_4$  et l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou le titanate de fer et les oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ .

Le composé  $\text{TiFeSi}$  a pu être fondu dans un four à arc sous faible pression d'argon ou dans un four électrique à résistance de tantale sous  $10^{-6}$  mm de mercure. La température de fusion observée au moyen d'un couple thermo-électrique tungstène-rhénium est  $1760^\circ \pm 20^\circ$ .  $\text{ZrFeSi}$  se décompose dès  $1800^\circ$ , avant la fusion. Les monocristaux, dont la préparation est en cours,



permettront de préciser la structure. D'après l'étude des diagrammes de poudres, les deux phases ternaires ne semblent pas être isotypes; (voir les distances interréticulaires et les intensités relatives des raies).

Les densités déterminées dans le xylène sont :  $\text{ZrFeSi} : d_h^{2+} 6,39$ ,  $\text{TiFeSi} : d_h^{2+} 5,46$ .

Les phases  $\text{ZrFeSi}$  et  $\text{TiFeSi}$  donnent deux séries de solutions solides limites  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSi}$  et  $\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{FeSi}$ . A  $1400^\circ$ , les deux domaines monophasés s'étendent respectivement jusqu'aux compositions  $\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{FeSi}$  et  $\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{FeSi}$ . Une variation sensible des distances interréticulaires est observée. La figure présente cette variation pour la raie  $2,045 \text{ \AA}$ , commune aux deux phases. Cette valeur croît quand  $\text{ZrFeSi}$  se dissout dans  $\text{TiFeSi}$  et elle décroît dans le cas contraire.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(Laboratoire de Chimie minérale,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Le diagramme ytterbium-sélénium. Étude cristallographique de la région comprise entre YbSe et Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>. Note (\*) de M<sup>lle</sup> MICHELINE GUITTARD, MM. JEAN FLAHAUT et LOUIS DOMANGE, présentée par M. Georges Chaudron.*

Le composé Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> inconnu jusqu'ici possède deux variétés cristallines, l'une orthorhombique, stable à basse température, de type Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, l'autre rhomboédrique, stable à haute température, de type CaY<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Le passage de l'une à l'autre est réversible et a lieu entre 1200 et 1250°C. Une solution solide continue entre YbSe et la forme rhomboédrique de Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> a lieu à haute température, avec apparition successive d'une surstructure cubique, puis d'une déformation rhomboédrique qui va en s'accroissant jusqu'à la composition YbSe.

Par rapport aux éléments des terres rares en général, l'ytterbium présente la particularité d'avoir deux états d'ionisation + 2 et + 3 auxquels correspondent des ions de dimensions très différentes :

$$R(Yb^{3+}) = 0,86 \text{ \AA}, \quad R(Yb^{2+}) = 1,02 \text{ \AA}.$$

Il en résulte des variations considérables de paramètres lorsqu'on passe de l'un à l'autre des états d'ionisation.

Les combinaisons stœchiométriques déjà connues dans ce système sont YbSe, cubique du type NaCl <sup>(1)</sup>; et un sesquisélénure Yb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> <sup>(2)</sup> isotype de Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>].

Dans la présente Note, nous montrerons tout d'abord l'existence d'un composé Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> qui se présente sous deux formes cristallines, se transformant réversiblement l'une dans l'autre entre 1200 et 1250°C. La variété Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>α, stable à basse température, est orthorhombique, et possède la même structure que Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub> et CaY<sub>2</sub>S<sub>4</sub> <sup>(6)</sup>. Ses paramètres sont

$$a = 13,28 \text{ \AA}, \quad b = 13,55 \text{ \AA}, \quad c = 3,99 \text{ \AA}.$$

La maille contient 4 molécules et  $\rho$  pour masse spécifique = 7,72 g/cm<sup>3</sup>.

La variété Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>β stable à haute température est rhomboédrique et possède la même structure que les composés CaL<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (L = Ho à Lu et Y) <sup>(7)</sup>. En particulier, on relèvera l'analogie étroite entre CaYb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> et Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, qui repose sur la quasi-identité des rayons des ions Ca<sup>2+</sup> et Yb<sup>2+</sup>. Les paramètres de Yb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>β valent, en notation hexagonale :

$$a_h = 8,08 \text{ \AA}, \quad c_h = 20,42 \text{ \AA}, \quad \frac{c}{a} = 2,527$$

et en notation rhomboédrique :

$$l = 8,25 \text{ \AA}, \quad \alpha = 58^\circ 38'.$$



La maille rhomboédrique contient 2 molécules et a pour masse spécifique :  $7,20 \text{ g/cm}^3$ . La valeur mesurée est de  $7,06 \text{ g/cm}^3$ .

Nous avons d'autre part constaté qu'il existait à haute température une solution solide continue entre  $\text{YbSe}$  et la forme rhomboédrique de  $\text{Yb}_3\text{Se}_4$ . Le phénomène est tout à fait comparable à celui observé par Golabi, Flahaut et Domange [(7), (8)] entre les composés  $\text{CaSe}$  et  $\text{CaL}_2\text{S}_4$  (pour  $L = \text{Dy, Y, Er, Yb et Lu}$ ). En partant de  $\text{YbSe}$ , on constate tout d'abord que l'addition de  $\text{Yb}_2\text{Se}_3$  entraîne une contraction progressive du paramètre  $a$  de la maille cubique à faces centrées. Puis, apparaissent

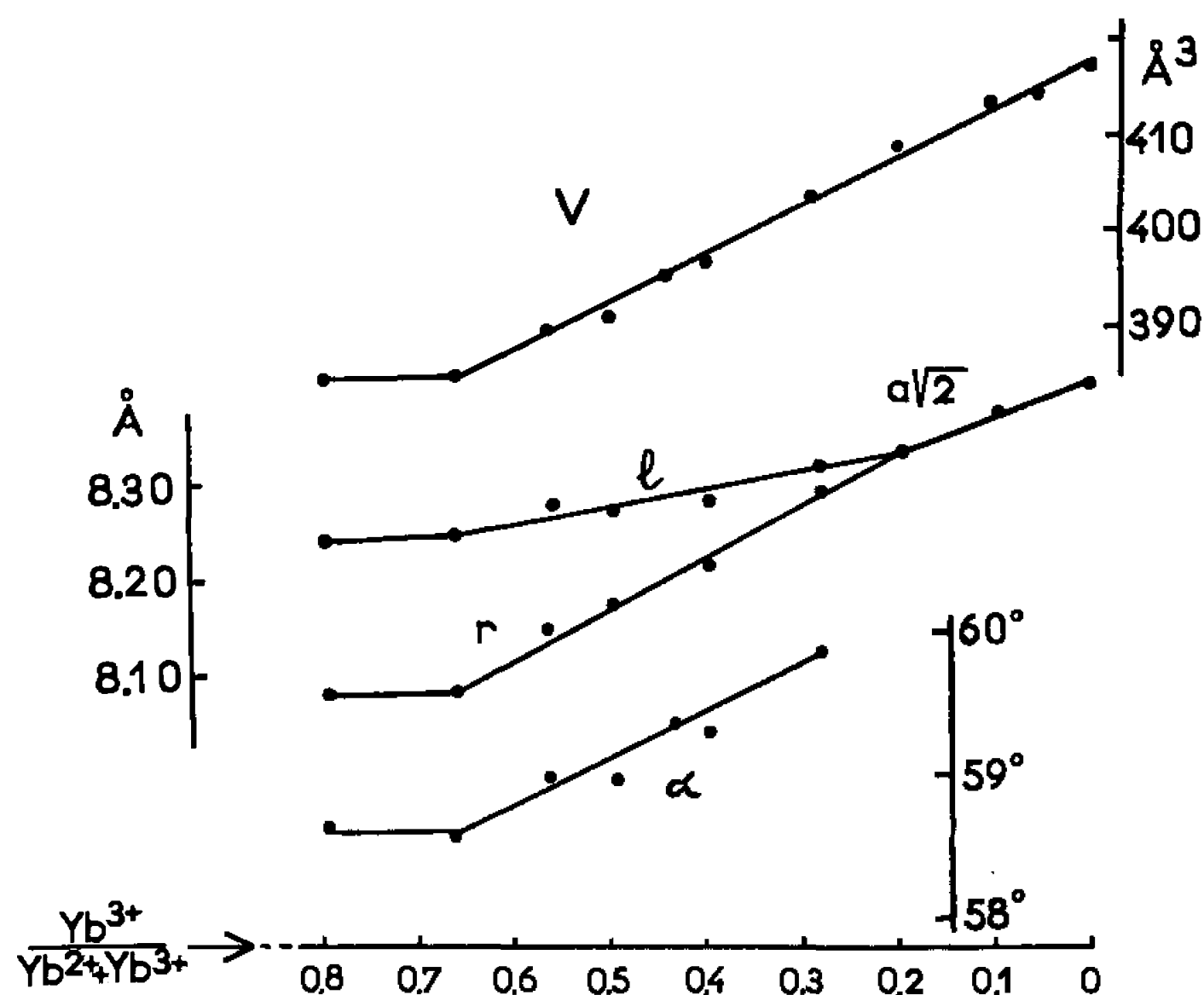


Fig. 1. — Variations, à l'intérieur du domaine d'homogénéité cubique, puis rhomboédrique, de :  $a$ , arêtes du réseau cubique,  $l$ , arête du rhomboèdre,  $r$ , diagonale de faces du rhomboèdre;  $V$ , volume du rhomboèdre;  $\alpha$ , angle des faces du rhomboèdre.

peu à peu des raies de surstructure, qui imposent une maille cubique de paramètre double  $a' = 2a$ . Enfin, à partir de la composition  $n = \text{Yb}^{3+}/(\text{Yb}^{2+} + \text{Yb}^{3+})$  voisine de 0,21, on note un dédoublement de certaines raies, qui va en s'accroissant jusqu'à  $n = 0,666$ , c'est-à-dire  $\text{Yb}_3\text{Se}_4$ . Ce dédoublement manifeste une déformation rhomboédrique de la grande maille cubique précédente. Au-delà de  $\text{Yb}_3\text{Se}_4$ , les paramètres ne varient plus, et il apparaît un domaine biphasé.

La figure 1 représente la variation des paramètres à l'intérieur de ce domaine, mesurée à la température de  $1250^\circ\text{C}$ . Dans le but de garder un même graphique pour l'ensemble des trois structures précédentes nous avons recours aux paramètres déjà utilisés pour décrire les systèmes analogues [(7), (8)] : la grandeur  $a\sqrt{2}$  pour le réseau cubique type  $\text{YbSe}$ , la grandeur  $a'\sqrt{2}/2$  pour la surstructure cubique, et enfin pour la déformation



rhomboédrique l'arête  $l$  du rhomboèdre d'angle  $\alpha$  et la petite diagonale  $r$  de ses faces ( $r = 2 l \sin \alpha/2$ ). On remarque que l'arête  $l$  du rhomboèdre ne varie que fort peu à l'intérieur de la solution solide.

L'étendue de ce domaine d'homogénéité varie avec la température, comme le montre la figure 2. En effet, au-dessous de la température de transition  $\text{Yb}_3\text{Se}_4\alpha \rightleftharpoons \text{Yb}_3\text{Se}_4\beta$  s'étend un domaine diphasé entre la phase  $\text{Yb}_3\text{Se}_4\alpha$  orthorhombique et la solution solide rhomboédrique. Par contre la composition correspondant à l'apparition de la phase rhomboédrique dans le domaine d'homogénéité semble indépendante de la température. Elle est donnée en pointillé sur la figure 2.

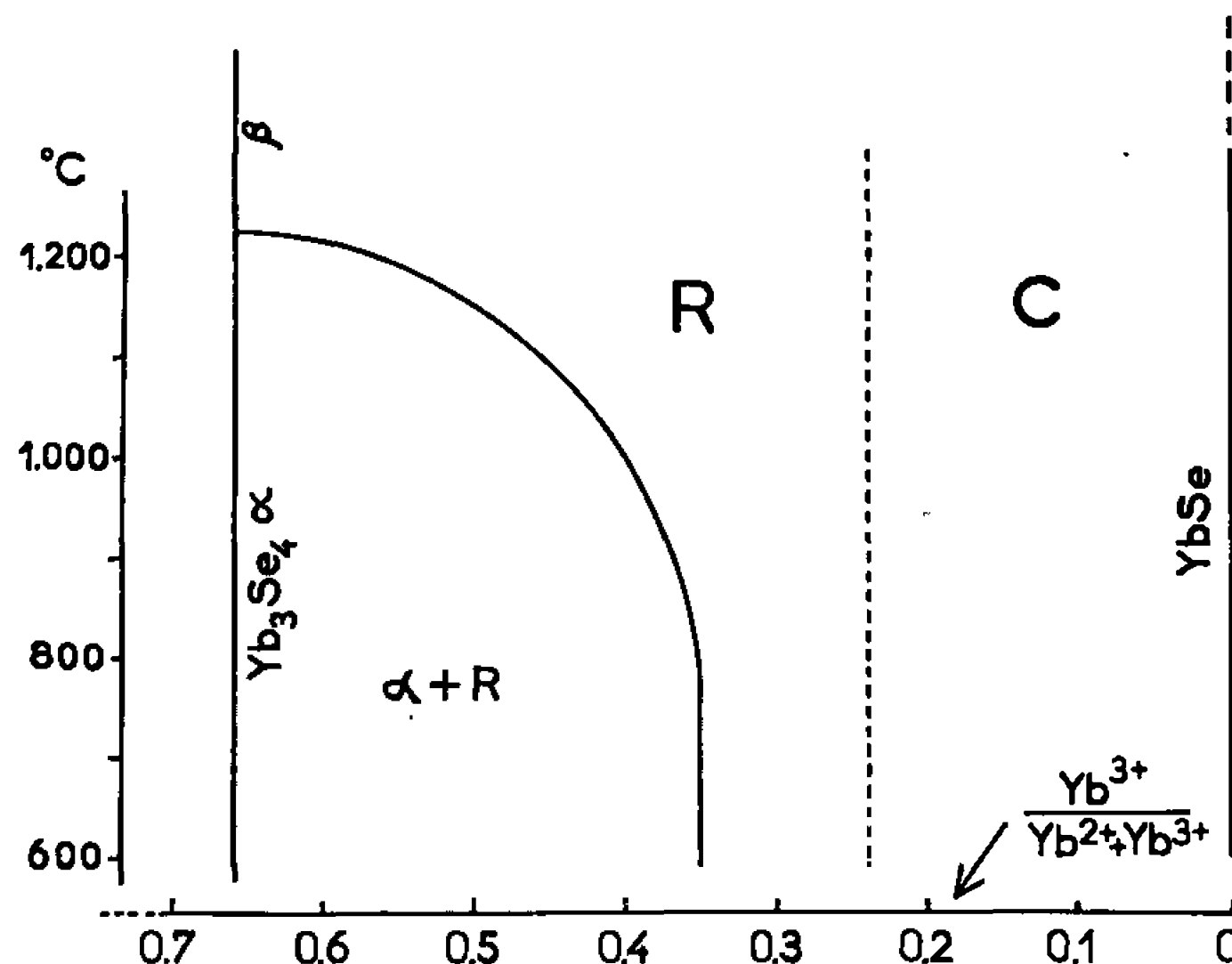


Fig. 2. — Portion du diagramme de phases du système Yb-Se comprise entre  $\text{Yb}_3\text{Se}_4$  et  $\text{YbSe}$ , et entre 600 et 1300°C.  
R, solution solide rhomboédrique;  
C, solution solide cubique (simple ou avec surstructure).

L'évolution de la structure au cours d'un même domaine d'homogénéité peut s'expliquer en admettant que les deux sortes de cations  $\text{Yb}^{2+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ , de dimensions très différentes, se localisent sur des sites différents du réseau cubique à faces centrées de base. Une étude structurale complète de ce phénomène est actuellement en cours.

La phase  $\text{Yb}_3\text{Se}_4\alpha$  orthorhombique ne présente pas de domaine d'homogénéité par défaut de sélénium. On observe par contre une légère variation de ses paramètres dans un étroit domaine situé au-delà de la composition  $\text{Yb}_3\text{Se}_4$ .

Cette étude illustre une nouvelle fois la grande analogie existant entre les systèmes contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et ceux contenant des ions  $\text{Yb}^{2+}$ . Déjà à propos des sulfures, une précédente Note <sup>(9)</sup> a montré l'identité des types cristallins des composés soufrés  $\text{CaL}_2\text{S}_4$  et  $\text{YbL}_2\text{S}_4$  (L = terre rare). Nous montrons ici que, dans la région pauvre en sélénium et à haute



température, les systèmes de sélénures  $\text{CaSe-Yb}_2\text{Se}_3$  et  $\text{YbSe-Yb}_2\text{Se}_3$  sont très comparables. Nous verrons cependant ultérieurement que ce parallélisme ne peut plus être maintenu dans la région plus riche en sélénium que  $\text{Yb}_3\text{Se}_4$ .

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) KLEMM et SENFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 1939, p. 259.

(<sup>2</sup>) J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M. GUITTARD, M. P. PARDO et M. PATRIE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1530.

(<sup>3</sup>) J. P. DISMUKES et J. G. WHITE, *Inorganic Chemistry*, 3, 1964, p. 1220.

(<sup>4</sup>) J. FLAHAUT, P. LARUELLE, M. P. PARDO et M. GUITTARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1399.

(<sup>5</sup>) J. P. DISMUKES et J. G. WHITE, *Inorganic Chemistry*, 4, 1965, p. 970.

(<sup>6</sup>) L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD et M. PATRIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1517.

(<sup>7</sup>) S. M. GOLABI, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6385.

(<sup>8</sup>) S. M. GOLABI, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 2, 1965, p. 263.

(<sup>9</sup>) VO VAN, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 278.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et quelques propriétés du perthiocarbonate de sodium*  $\text{Na}_2\text{CS}_4$ . Note (\*) de MM. PIERRE SILVER et SERGE PELLOUX, présentée par M. Georges Champetier.

Quatre phases solides interviennent dans le système  $\text{Na}_2\text{CS}_4\text{-H}_2\text{O}$  vap.; deux d'entre elles s'apparentent au type des composés d'inclusion. Deux modes distincts de décomposition thermique sont révélés pour le sel  $\text{Na}_2\text{CS}_4$ . Ce dernier est oxydé en thiosulfate par l'air ambiant à  $20^\circ\text{C}$ , alors qu'il est insensible à l'action de l'oxygène sec et qu'il n'est pas décomposé par la vapeur d'eau exempte d'oxygène.

Le polysulfure  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , en suspension dans l'alcool éthylique absolu, réagit avec le sulfure de carbone. De la solution rouge sombre formée, le mélange éther-sulfure de carbone, à 30 volumes pour 100 de sulfure, précipite des cristaux jaunes auxquels l'analyse chimique permet d'attribuer la formule  $\text{Na}_2\text{CS}_4$ , après lavage à l'éther et traitement à  $50^\circ\text{C}$  sous vide en présence d'anhydride phosphorique (sodium comme sulfate, soufre total comme sulfate de baryum, soufre réducteur par iodométrie). Toutes les opérations de préparation, y compris celle du polysulfure (<sup>1</sup>), s'effectuent sous courant d'hydrogène sec.

Le perthiocarbonate  $\text{Na}_2\text{CS}_4$  est un composé nettement plus fragile que le trithiocarbonate  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ . Nous avons étudié sa stabilité thermique, sa sensibilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau, par thermogravimétrie et par analyses chimique et radiocristallographique. Voici nos conclusions.

1<sup>o</sup> Sous vide entretenu ( $10^{-4}$  mm), la thermolyse débute dès  $60^\circ\text{C}$  et laisse un résidu de polysulfure. La réaction



inverse de celle utilisée pour la préparation, est totale vers  $200^\circ\text{C}$  avec une montée de température de  $2,5^\circ\text{C/h}$ .

2<sup>o</sup> Sous courant d'azote sec (1 atm), la décomposition débute vers  $90^\circ\text{C}$ . Elle est différente de celle qui se produit sous vide. Elle fournit du trithiocarbonate et du soufre selon



En opérant à température croissante, cette réaction n'est pas terminée lorsque le trithiocarbonate commence à se dissocier à son tour. Mais un essai isotherme à  $90^\circ\text{C}$  donne uniquement du soufre et du trithiocarbonate.

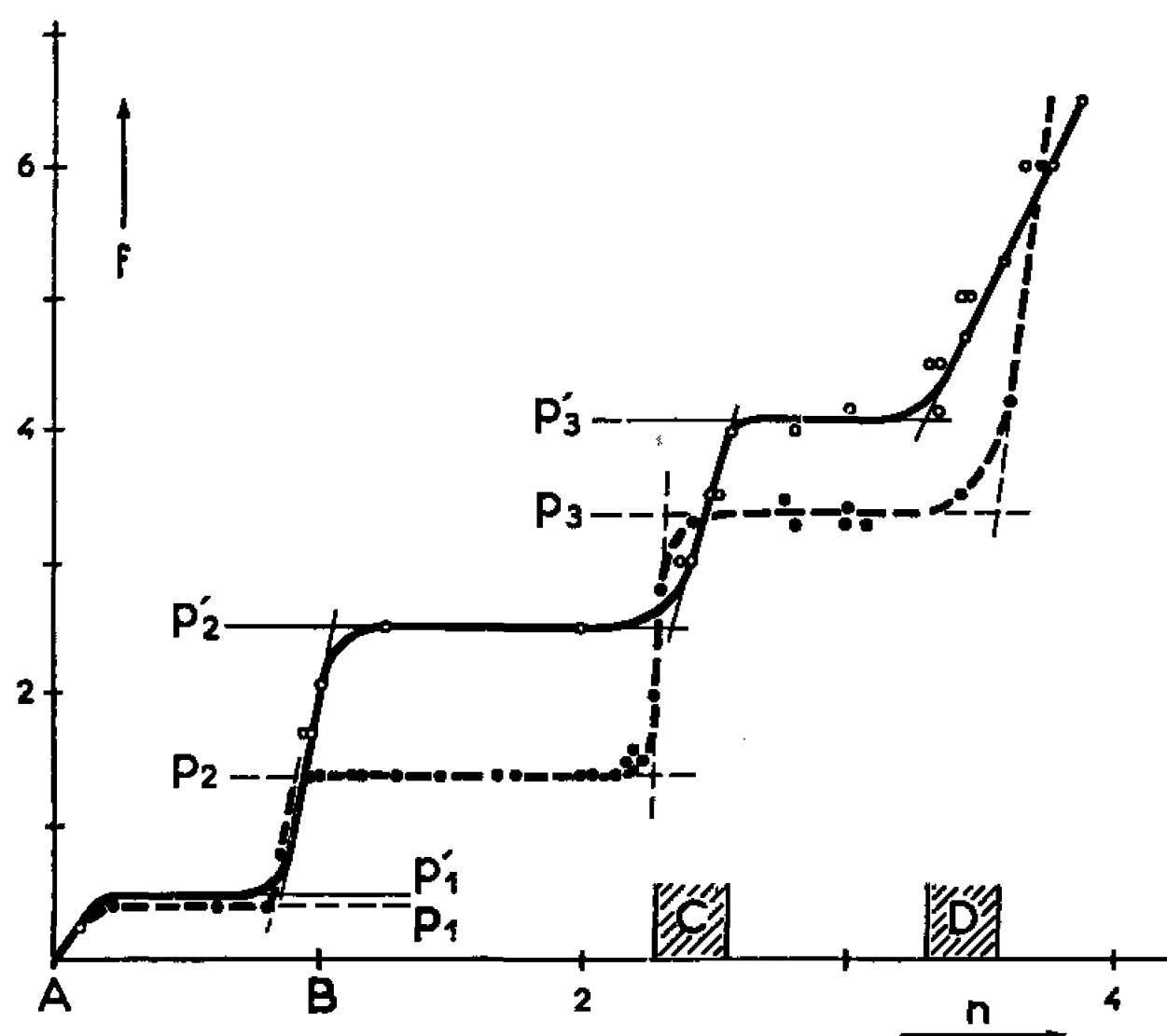
Ce second mode de décomposition est réversible comme le premier. Les deux solides,  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  et S, mélangés intimement et chauffés en ampoules scellées, réagissent en quelques jours à  $150^\circ\text{C}$ , en quelques heures à  $200^\circ\text{C}$ , en donnant du perthiocarbonate. Si le soufre est en excès sur la quantité nécessaire à la transformation du trithiocarbonate en perthiocarbonate, on recueille, dans les conditions utilisées, un mélange de sel  $\text{Na}_2\text{CS}_4$  et de soufre libre. Cette réaction distingue les deux sels de sodium des acides



qui leur correspondent. En effet, d'après Gattow et Krebs <sup>(2)</sup>, l'acide  $\text{H}_2\text{CS}_3$  dissout du soufre en proportion variable avec la température et sans que de l'acide  $\text{H}_2\text{CS}_4$  ne soit formé.

3° Le perthiocarbonate  $\text{Na}_2\text{CS}_4$  est inerte à l'oxygène sec, ou à la vapeur d'eau exempte d'oxygène, aux températures où il ne subit pas de décomposition propre, au-dessous de  $90^\circ\text{C}$ . Au-dessus, son oxydation donne finalement du sulfate disodique.

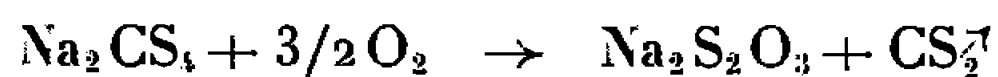
Dans les essais à la vapeur d'eau, une hydratation du sel se décèle en début d'expérience. Nous précisons plus loin les conditions dans lesquelles cette hydratation est réversible.



Isotherme  $20^\circ\text{C}$  du système  $\text{Na}_2\text{CS}_4\text{-H}_2\text{O}$  vap.

○ hydratation; ● déshydratation.

4° Le sel  $\text{Na}_2\text{CS}_4$  est très sensible à l'action de l'oxygène humide. A  $20^\circ\text{C}$ , la réaction suivante, qui néglige l'eau d'hydratation des solides, est totale :



Ainsi, aux températures où il ne subit pas de dissociation propre, le perthiocarbonate de sodium est inerte à l'oxygène sec et il n'est pas décomposé par la vapeur d'eau exempte d'oxygène. Par contre, il est oxydé en thiosulfate par l'oxygène humide, et aussi par l'air ambiant, ce qui impose des précautions strictes pour sa préparation et sa conservation.

Le sel  $\text{Na}_2\text{CS}_4$  est déliquescent sous des tensions de vapeur d'eau supérieures à 6,5 mm de mercure à  $20^\circ\text{C}$ . Sous vide, sa solution abandonne lentement du gaz sulfhydrique. Du perthiocarbonate anhydre est récupéré pur après hydratation si la formation de la phase solution a été évitée.

Nous avons étudié l'hydratation réversible du perthiocarbonate de sodium par voie isotherme en vase clos, en milieu exempt d'oxygène.



La méthode expérimentale est celle qui a déjà donné satisfaction avec le trithiocarbonate (<sup>3</sup>). Nos résultats à 20°C sont schématisés par la figure qui donne la composition  $n$  de la fraction condensée du système, composition exprimée en moles  $H_2O$  par moles  $Na_2CS_4$ , en fonction de la tension de vapeur d'eau  $f$  en millimètres de mercure.

L'isotherme manifeste une hystérésis importante, les tensions étant, dans l'ensemble, plus élevées pour une composition donnée de la fraction solide lors de l'hydratation. En parcourant plusieurs fois de suite le cycle d'hystérésis, la teneur en eau des phases solides augmente quelque peu. Lors d'un premier parcours, un nombre plus ou moins grand de résultats de mesure apparaît aberrant. Pour simplifier la discussion, nous extrapolons les différentes portions rectilignes de la courbe expérimentale.

L'examen aux rayons X des solides révèle que quatre phases cristallines, A, B, C et D, interviennent dans le système, et qu'elles coexistent deux à deux dans les conditions suivantes :

Phases A et B : tension fixe  $p_1 = 0,4$  mm par déshydratation et tension moyenne  $p'_1 = 0,5$  mm par hydratation;

Phases B et C : tensions fixes  $p_2 = 1,4$  mm et  $p'_2 = 2,5$  mm respectivement par déshydratation et par hydratation;

Phases C et D : tension fixe  $p_3 = 3,35$  mm par déshydratation et tension moyenne  $p'_3 = 4,1$  mm par hydratation.

En principe, ces trois paliers de tension délimitent les domaines respectifs d'existence des quatre phases solides du système. On voit que cette délimitation manque de netteté, en partie à cause de l'hystérésis, en partie parce que les solides, surtout les plus riches en eau, possèdent une composition qui varie avec la tension de vapeur qui les surmonte.

Le domaine d'existence du sel anhydre A est petit. Ce sel s'hydrate déjà sous une tension de l'ordre de 1/10 de millimètre en donnant la phase B. Inversement, partant de la phase B, seul un traitement énergique sous vide en présence d'anhydride phosphorique frais permet de préparer le sel anhydre rapidement.

Obtenue par déshydratation de la phase C à la tension  $p_2$ , la phase B a une composition qui correspond sensiblement à la formule  $Na_2CS_4, H_2O$ . Elle se maintient jusqu'à la tension  $p_1$ , mais en perdant progressivement un peu d'eau. Lorsque sa teneur en eau devient inférieure à 0,85  $H_2O$  par  $Na_2CS_4$ , du sel anhydre est décelable aux rayons X.

Par hydratation du sel anhydre, la phase B s'obtient généralement avec un léger défaut d'eau par rapport à la formule du monohydrate,  $n$  allant de 0,95 à 0,97 pour l'ensemble des tensions comprises entre 1,5 et 1,9 mm.

On peut conclure de cela qu'à la limite, la composition de la phase B coïncide avec celle d'un monohydrate défini dont le domaine d'existence stable s'étend au moins jusqu'à 2 mm de vapeur d'eau.

La teneur en eau de la phase C varie avec la tension :  $n$  passe de 2,4 à 2,25 lors de la déshydratation, et de 2,3 à 2,55 lors de l'hydratation.



Il en est de même de la phase D pour laquelle  $n$  varie de 3,3 à 3,8 lors de l'hydratation, et de 3,8 à 3,5 lors de la déshydratation.

Les compositions limites des phases C et D diffèrent donc suivant le sens de parcours de l'isotherme, et, elles ne semblent pas correspondre à des rapports stœchiométriques simples. De plus, des tensions apparemment fixes ne s'établissent qu'avec lenteur dans notre système. En somme, le comportement des deux phases considérées s'apparente à celui des composés d'inclusion. On sait en effet que dans ce type de solides, la saturation des espaces disponibles dans le réseau cristallin pour l'hébergement de molécules d'eau correspond à un état idéal limite, et que lors de leur déshydratation, une fraction de l'eau s'échappe aisément sans grand dommage pour le réseau cristallin, alors qu'une autre fraction peut rester emprisonnée de façon parfois tenace. L'examen aux rayons X de nos solides confirme cette conclusion. Par déshydratation de la phase D, ou par hydratation de la phase C, sous des tensions correspondant aux conditions apparentes d'équilibre indiquées par l'isotherme de la figure dans chaque cas, le solide formé renferme toujours des « résidus » de structure de la phase initiale.

Les raies Debye-Scherrer principales, qui permettent de caractériser les quatre phases que nous avons isolées, sont répertoriées ci-dessous. Nous n'avons pas retrouvé l'hydrate  $\text{Na}_2\text{CS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , seule forme solide signalée jusqu'à présent pour le perthiocarbonate de sodium (<sup>1</sup>). Les intensités relatives indiquées après chaque distance réticulaire sont des moyennes après plusieurs déterminations avec des échantillons de préparation distincte.

$\text{Na}_2\text{CS}_4$  : 5,242 (40); 4,571 (100); 3,735 (50); 2,894 (100); 2,627 (85); 2,285 (50); 1,871 (20).

Phase B— $\text{Na}_2\text{CS}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à la limite : 5,006 (40); 3,151 (100); 2,803 (75); 2,506 (45); 2,097 (30); 1,931 (15); 1,829 (15).

Phase C— $\text{Na}_2\text{CS}_4$ , 2,25 à 2,55  $\text{H}_2\text{O}$  : 3,206 (20); 2,794 (60); 2,744 (100); 2,728 (50); 2,688 (80); 2,650 (50); 2,597 (50).

Phase D— $\text{Na}_2\text{CS}_4$ , 3,3 à 3,8  $\text{H}_2\text{O}$  : 4,037 (20); 3,275 (50); 3,118 (75); 3,035 (40); 2,966 (65); 2,846 (100); 2,506 (50); 2,466 (50); 2,139 (45); 2,065 (30); 1,992 (40).

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) BRAUER, *Handb. prep. Inorg. Chem.*, Academic Press, 1963, p. 361.

(<sup>2</sup>) GATTOW et KREBS, *Ang. Chem.*, 74, 1962, p. 29.

(<sup>3</sup>) SILBER et MAURIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 602; MAURIN, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1221.

(<sup>4</sup>) YEOMAN, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 30.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions des phtalazinediones-1.4 N-monosubstituées.* Note (\*) de MM. **BUI-KHAC-DIEP** et **BERNARD CAUVIN**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur les N-méthyl et N-phényl dihydro-2.3 phtalazinediones-1.4 donne des méthyl et phényl-3 dihydro-3.4 (2 H) phtalazinones-1, produits de réduction des pseudophtalazones. Quant à l'action des magnésiens, elle fournit, avec les mêmes dihydro-2.3 phtalazinediones-1.4 N-substituées, des dérivés trisubstitués de la dihydro-1.2 hydroxy-1 phtalazine.

Une publication récente <sup>(1)</sup> décrit une nouvelle préparation des sels internes hydroxy-1 aryl-3 phtalazinium ou pseudophtalazones, 3, R' = H, R = phényle substitué ou non <sup>(2)</sup>, qui consiste en la réduction électrolytique d'un N-arylamino-phthalimide suivie de la transposition de l'hydroxy-phthalimidine obtenue.

Nous avons pensé trouver une autre préparation de ces composés de type bétainique qui repose sur l'hypothèse suivante <sup>(3)</sup> : les dihydro-2.3, phtalazinediones-1.4 N-substituées, 1, réagissant sous la forme tautomère hydroxy-4 (2 H) phtalazinone-1, 2, d'une part, avec l'hydrure de lithium et d'aluminium, d'autre part, avec des organomagnésiens, pourraient conduire, par l'intermédiaire de dihydroxy-1.4 dihydro-1.2 phtalazines intermédiaires instables, à des pseudophtalazones substituées par des groupes alkyle et aryle en positions 1 et 2; 3, R et R' = alkyle ou aryle.

Les premiers essais ont été effectués avec la N-méthyl et la N-phényl-phtalazinedione, 1 a et 1 b, corps facilement accessibles, mais les résultats obtenus ne correspondent pas exactement à ce qu'on attendait.

Les deux composés phtalaziniques, 1 a et 1 b, réagissent assez facilement avec  $\text{AlLiH}_4$ , en solution tétrahydrofurannique. A partir du dérivé N-phénylé, 1 b, on obtient effectivement, en faible quantité, la pseudophtalazone cherchée, 3 b, R' = H,  $F_{\text{inst}} 208^\circ$  déjà connue <sup>(4)</sup>. Le produit principal de la réaction est, toutefois, le corps résultant d'une réduction plus complète, à savoir, la dihydro-3.4 phényl-3 (2 H) phtalazinone-1, 4, R' = H,  $F_{\text{inst}} 221^\circ$ , connue également <sup>(4)</sup>. A partir de la phtalazinedione N-méthylée, 1 a, il n'a pas été possible d'isoler la pseudophtalazone, 3 a, R' = H, mais seulement la dihydro-3.4 méthyl-3 (2 H) phtalazinone-1, 4 a, R' = H,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ,  $F_{\text{inst}} 120^\circ$ .

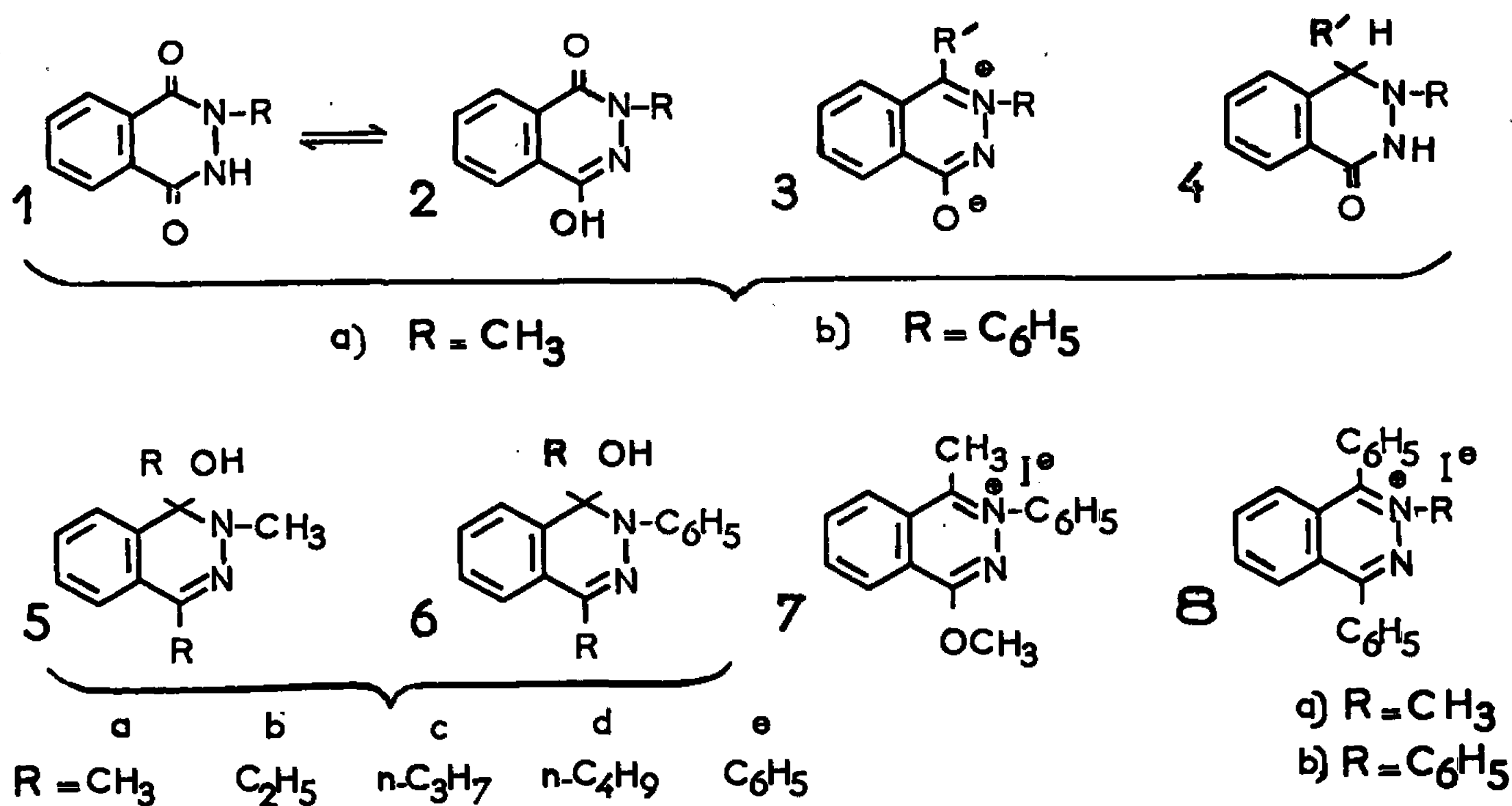
La réaction des organomagnésiens sur les phtalazinediones, 1 a et 1 b, ne semble pas, non plus, pouvoir être arrêtée aisément au stade désiré. Les résultats, toutefois, peuvent être différents selon les conditions opératoires.

Lorsqu'on opère dans le benzène, à l'ébullition, avec un excès ou non de magnésien, on constate que les deux fonctions amide des corps 1, sont attaquées, car on obtient des phtalazines trisubstituées, 5 et 6.



Ainsi, en utilisant les magnésiens de l'iodure de méthyle, des bromures d'éthyle, de *n*-propyle, de *n*-butyle, et du bromobenzène, on obtient les dérivés suivants de la dihydro-1.2 hydroxy-1 phtalazine :

- 5 *a*, triméthyl-1.2.4 ( $C_{11}H_{14}N_2O$ ),  $F_{inst}$  170°;  
 5 *b*, méthyl-2 diéthyl-1.4 ( $C_{13}H_{18}N_2O$ ),  $F_{inst}$  161°;  
 5 *c*, méthyl-2 di(*n*)propyl-1.4 ( $C_{15}H_{22}N_2O$ ),  $F_{inst}$  162°;  
 5 *d*, méthyl-2 di(*n*)butyl-1.4 ( $C_{17}H_{26}N_2O$ ),  $F_{inst}$  130°;  
 5 *e*, méthyl-2 diphenyl-1.4 ( $C_{21}H_{18}N_2O$ ),  $F_{inst}$  129°;  
 6 *a*, phényl-2 diméthyl-1.4 ( $C_{16}H_{16}N_2O$ ),  $F_{inst}$  205°;  
 6 *b*, phényl-2 diéthyl-1.4 ( $C_{18}H_{20}N_2O$ ),  $F_{inst}$  154°;  
 6 *c*, phényl-2 di(*n*)propyl-1.4 ( $C_{20}H_{24}N_2O$ ),  $F_{inst}$  189°;  
 6 *d*, phényl-2 di(*n*)butyl-1.4 ( $C_{22}H_{28}N_2O$ ),  $F_{inst}$  177°;  
 6 *e*, triphényl-1.2.4,  $F_{inst}$  189° [ $F$  litt. 189° (<sup>5</sup>)].



Ce dernier corps, 6 *e*, a déjà été obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la diphenyl-2.4 (2 H) phtalazinone-1 (<sup>5</sup>). D'autre part, le dérivé correspondant N-méthylé 5 *e* peut encore être préparé par une autre voie, à savoir, la transformation de la diphenyl-1.4 phtalazine, par action de l'iodure de méthyle, en iodure de diphenyl-1.4 méthyl-2 phtalazinium, 8 *a*,  $C_{21}H_{17}N_2I$ ,  $F_{inst}$  273°, puis hydrolyse de ce dernier.

Le comportement vis-à-vis des magnésiens des phtalazinediones N-mono-substituées, 1, est donc, dans les conditions indiquées ci-dessus, comparable à celui des (2 H) phtalazinones-1; on sait, par exemple, que la phényl-4 (2 H) phtalazinone-1 réagit avec le bromure de phénylmagnésium pour donner la diphenyl-1.4 phtalazine (<sup>5</sup>).

Il n'en est plus tout à fait de même si la réaction est faite, non pas dans le benzène, mais en milieu tétrahydrofurannique. Ainsi, l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la N-phénylphtalazinedione, 1 *b*, ne fournit plus



l'alcool tertiaire, 6 *a*, mais, en faible quantité, l'iodométhylate de la pseudo-phthalazone initialement recherchée, 3,  $R' = CH_3$ , c'est-à-dire l'iodure de méthyl-1 phényl-2 méthoxy-4 phtalazinium, 7,  $C_{16}H_{15}N_2OI$ ,  $F_{inst} 265^\circ$ , dont la formation est naturellement favorisée par la présence d'un excès d'iodure de méthyle dans le magnésien.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur cette même phtalazine-dione N-phénylée, 1 *b*, est également différente en milieu tétrahydrofurannique; elle ne donne pas, comme précédemment dans le benzène, l'alcool, 6 *e*, mais une petite quantité d'un produit,  $F_{inst} 340^\circ$ , qui n'a pas été identifié. De plus, lorsqu'on opère, comme ci-dessus, en présence d'iodure de méthyle, dans l'espoir d'arrêter la réaction à un stade intermédiaire, on obtient bien un sel quaternaire mais c'est celui qui correspond à l'alcool triphénylé, 6 *e*, l'iodure de triphényl-1.2.4 phtalazinium, 8 *b*,  $C_{26}H_{19}N_2I$ ,  $F_{inst} 272^\circ$ .

Pour pouvoir interpréter et utiliser les réactions observées, une étude plus approfondie de l'influence des conditions expérimentales lors de l'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium et des organomagnésiens sur d'autres composés phtalaziniques devrait être faite, mais elle s'avère difficile.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) H. LUND, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3973.

(<sup>2</sup>) W. R. VAUGHAN, *Chem. Rev.*, 43, 1948, p. 448; in V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, 20, A. Étienne, p. 1079, Masson, Paris, 1953.

(<sup>3</sup>) Hypothèse suggérée par M. A. Le Berre, Laboratoire de Chimie industrielle, C. N. A. M., Paris.

(<sup>4</sup>) A. T. PETERS, F. M. ROWE et C. I. BRODRICK, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1249.

(<sup>5</sup>) A. MUSTAFA, A. H. HARHASH et A. A. S. SALEH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2735.

(Laboratoire de Chimie industrielle,  
Conservatoire national des Arts et Métiers,  
292, rue Saint-Martin, Paris, 3<sup>e</sup>.)



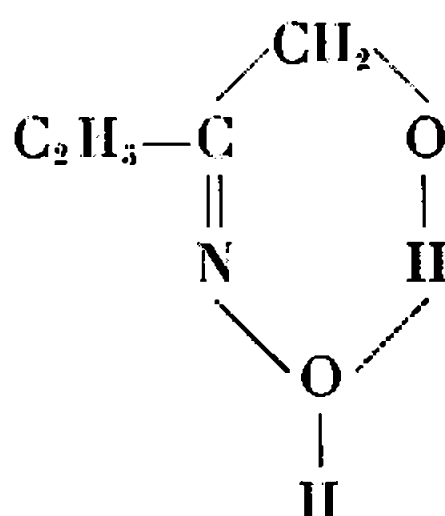
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations de quelques  $\alpha$ -cétols et de leurs oximes à partir de nitroalcools*. Note (\*) de M<sup>lle</sup> ODILE CONVERT et M. JOSEPH ARMAND, présentée par M. Georges Champetier.

L'application de la réaction de Nef à quelques alcools nitrés secondaires a permis d'obtenir les  $\alpha$ -cétols correspondants; leurs oximes ont été également obtenues directement par réduction des acides nitroniques de ces nitroalcools.

L'étude que nous avons faite (1) sur la réduction des dérivés nitrés éthyléniques a conduit à des produits de réduction variés, en particulier à certaines oximes  $\alpha$ -alcools. En vue de leur identification, nous avons essayé de les préparer par quelques méthodes à partir des nitroalcools correspondants, recherchant les plus intéressantes au point de vue synthèse.

1. RÉACTIONS DE NEF SUR LES  $\alpha$ -NITROALCOOLS. — Une étude en solution diluée ( $c \sim 5 \cdot 10^{-3}$ ) suivie par polarographie (2), a montré que les acides nitroniques des nitrobutanols étaient susceptibles de donner à bas pH la réaction de Nef (3), c'est-à-dire le passage d'un dérivé nitré à une cétone par acidification du sel correspondant. Cependant, il était intéressant de voir si cette méthode d'obtention d' $\alpha$ -cétols était valable du point de vue préparatif : la plus grande concentration, ainsi que la variation plus lente du pH lors de l'addition du nitronate en milieu acide, risquaient en effet de favoriser certaines transformations des acides nitroniques.

*a. Nitro-2 butanol-1.* — L'acidification à différents pH d'une solution de nitronate qu'on fait tomber goutte à goutte en 2 h dans un milieu acide  $H_2SO_4$  de 4 à 8 N ou  $HCl$  6 N, fournit, dans tous les cas, un mélange de cétol  $C_2H_5-CO-CH_2OH$  (50 %) et de nitro-2 butène-1 (20 %) : ces proportions ont été données par les chromatogrammes du produit brut de la réaction, après extraction; elles varient sensiblement avec le pH de la solution. L' $\alpha$ -cétol a été caractérisé par ses données physiques [ $E_{20}^{600}$  (4), spectres infrarouge et R. M. N.] et son oxime (F 61-63°; Analyse : calculé %, C 46,59; N 13,58; H 8,80; trouvé %, C 46,70; N 13,50; H 8,63) : il semble d'après son spectre R. M. N., qu'il se forme un seul isomère de cet oxime, probablement l'isomère syn :



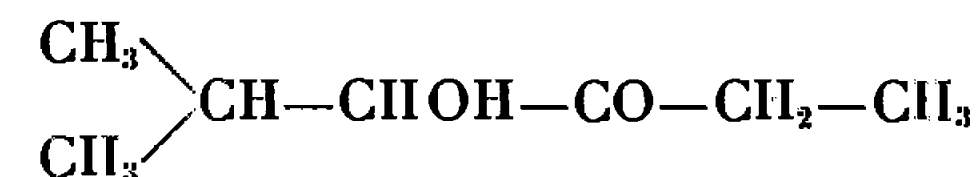


*b. Méthyl-2 nitro-4 pentanol-3.* — Dans les mêmes conditions, on obtient 50 % d'α-cétol et 10 % de méthyl-2 nitro-4 pentène-3. Ce céto



a été identifié par ses constantes :  $\bar{E}_{1,5}$  75-80°, ses spectres infrarouge et R. M. N., ses dérivés (<sup>5</sup>) : oxime F 129-130° dont le spectre R. M. N. montre la formation d'un seul isomère et 24-DN : F 139-142°. (Analyse : calculé %, C 48,64; H 5,44; N 18,91; trouvé %, C 48,65; H 5,60; N 18,93.)

*c. Méthyl-2 nitro-4 hexanol-3.* — Le mélange brut obtenu est constitué d'après son chromatogramme par environ 40 à 50 % d'α-cétol et 10 % de méthyl-2 nitro-4 hexène-3. L'α-cétol

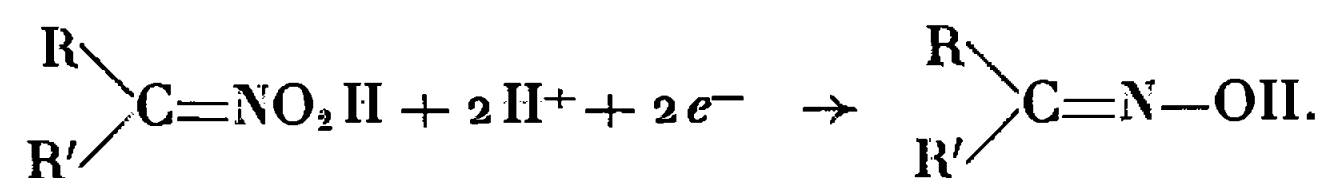


a été caractérisé par ses constantes :  $\bar{E}_{2,0}$  92-94° (<sup>6</sup>), ses spectres (Analyse : calculé %, C 64,58; H 10,84; trouvé %, C 65,09; H 11,07.) Son oxime,  $\bar{E}_{1,5}$  125-130° n'a pu être obtenue à l'état cristallisé, mais son spectre R. M. N. semble en bon accord avec la formule proposée.

*d. Méthyl-3 nitro-1 butanol-2.* — Dans les conditions de concentration et de pH de l'étude polarographique, il se formait uniquement le dérivé nitré éthylénique. Ici, même en milieu très acide, les différents essais ont de même abouti au méthyl-3 nitro-1 butène-2, caractérisé par ses constantes,  $\bar{E}_{1,5}$  75-80° (<sup>7</sup>) (Analyse : calculé %, C 52,16; H 7,88; N 12,17; trouvé %, C 52,25; H 8,01; N 12,11); ses spectres infrarouge et R. M. N.

En conclusion, cette réaction de Nef sur les α-nitroalcools est intéressante pour la préparation des α-cétols correspondants, dans le cas où la fonction nitrée est secondaire.

2. RÉDUCTIONS DES ACIDES NITRONIQUES DES NITROALCOOLS. — Il était bon de voir si, par réduction des acides nitroniques correspondants, on pouvait obtenir directement l'oxime du céto, la réaction ayant été mise en évidence par polarographie et électrolyse à potentiel contrôlé dans le cas des nitroparaffines simples (<sup>8</sup>).



*a. Nitro-2 butanol-1.* — La réduction a été faite suivant la méthode de Bayer (<sup>9</sup>) par l'acide chlorhydrique et le magnésium à différentes températures. Le mélange obtenu, identifié par chromatographie en phase vapeur, est constitué d'environ 60 % d'α-cétol et de 15 % d'oxime alcool. Deux hypothèses sont possibles : 1° la réduction donne l'oxime alcool

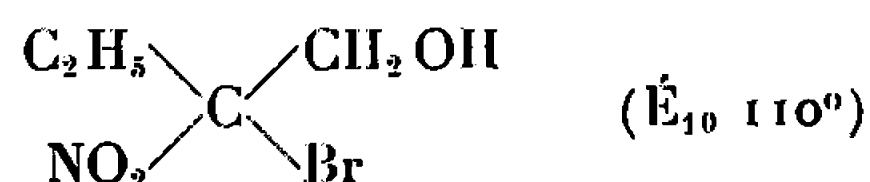


qui s'hydrolyse très rapidement; 2° il y a concurrence entre la réduction de l'acide nitronique et la réaction de Nef.

b. La même étude faite sur le méthyl-2 nitro-4 pentanol-3 a conduit aussi à un mélange d' $\alpha$ -cétole (40 %) et de 30 % d'oxime alcool (F 125-127°).

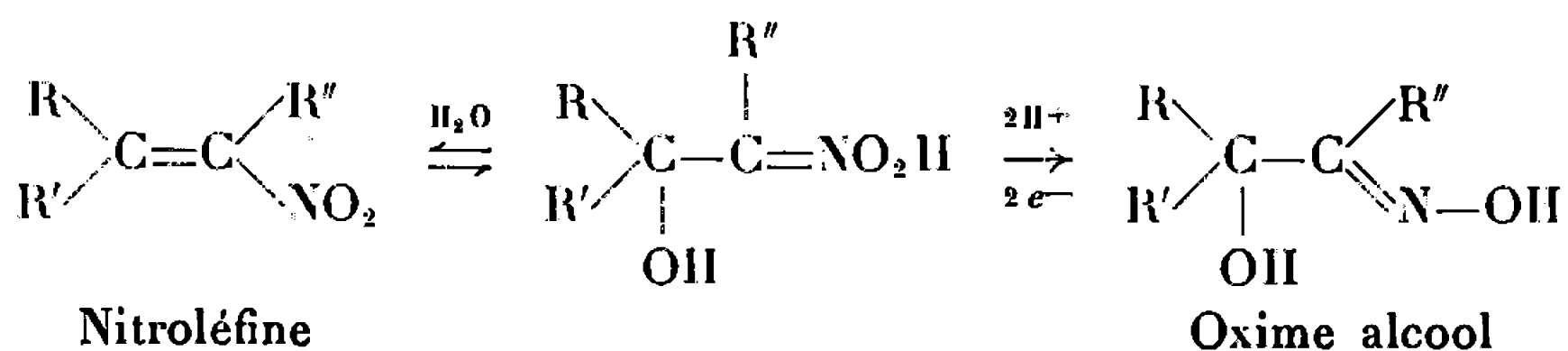
c. Avec le méthyl-2 nitro-4 hexanol-3 on obtient une faible proportion d'oxime alcool augmentant cependant avec la température de la réaction jusqu'à 20 %, à côté d'une grande quantité d' $\alpha$ -cétole (résultats donnés par la chromatographie). Cette augmentation du rendement en oxime alcool avec la température de la réaction semble déjà un argument en faveur de la deuxième hypothèse proposée.

3. RÉDUCTIONS DES ALCOOLS BRÔMONITRÉS CORRESPONDANTS. — L'étude a porté uniquement sur le bromo-2 nitro-2 butanol-1 :



pour lequel le spectre R. M. N. est en bon accord avec cette formule. Son comportement polarographique est analogue à celui du bromo-2 nitro-2 propane (\*), soit une vague de 2 F suivie de deux autres ayant des potentiels de demi-vague très proches ( $E_{1/2}$  à pH 1  $\sim +0,07$ ,  $-0,75$ ,  $-1$  V). On peut donc admettre que la première vague correspond à la réduction en acide nitronique et  $\text{Br}^-$ , la deuxième vague à celle de l'acide nitronique en oxime, la troisième vague à la réduction de l'oxime, celle-ci ayant un comportement analogue dans les mêmes conditions. Ceci confirme donc la réduction de l'acide nitronique en oxime. La réduction chimique effectuée dans les conditions de celle du bromo-nitrocyclohexane (<sup>10</sup>), suivie d'hydrolyse conduit à un mélange contenant une majeure partie d' $\alpha$ -cétole :  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Un polarogramme de la solution aqueuse correspondante après extraction à l'éther et alcalinisation à pH 13, a permis de déceler la présence de 10 % environ d'hydroxylamine grâce à sa vague anodique caractéristique. Même dans ce cas favorable à la réduction de l'acide nitronique, on obtient des quantités importantes d' $\alpha$ -cétole. Des deux hypothèses proposées plus haut, il semble donc que la deuxième l'emporte, c'est-à-dire la présence de deux réactions concurrentes.

En conclusion, cette étude met en évidence l'intérêt des réactions de Nef pour la préparation d' $\alpha$ -cétoles linéaires. De plus, elle permet d'envisager une deuxième hypothèse de mécanisme expliquant la formation d'oximes alcools à côté des oximes saturées lors de la réduction de dérivés nitrés éthyléniques. On peut en effet supposer une hydratation de ces composés, suivie d'une réduction des acides nitroniques correspondants obtenus :





*Remarque.* — J. Colonge, G. Descotes et C. Pailloux <sup>(11)</sup> ont utilisé également la réaction de Nef sur le nitro-2 butanol-1; nos résultats concordent avec les leurs.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) J. WIEMANN et O. CONVERT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4285.

(<sup>2</sup>) a. P. SOUCHAY et S. DESWARTE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2112; b. J. ARMAND, P. SOUGHAY et S. DESWARTE, *Tetrahedron*, 20, suppl. 1. 1964, p. 249.

(<sup>3</sup>) W. E. NOLAND, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 137-153.

(<sup>4</sup>) E. PFEIL et H. BARTH, *Ann.* 593, 1955, p. 81-90.

(<sup>5</sup>) T. A. FAVORSKAYA, TING YU HSUL et N. IL'INA, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 30, 1960, p. 726.

(<sup>6</sup>) GAUTHIER, *Comptes rendus*, 152, 1912, p. 1102.

(<sup>7</sup>) YASUSHI SANNO, AKIRA KURITA et KINICHI IMAI, *J. Pharm. Soc. Japan.*, 75, 1955, p. 1461-1466.

(<sup>8</sup>) J. ARMAND, *Thèse*, Paris, 1964; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, 543-551.

(<sup>9</sup>) BAYER, *Brit.* n° 722-745, 26 janvier 1955.

(<sup>10</sup>) KLAGER, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1348.

(<sup>11</sup>) J. COLONGE, G. DESCOTES et C. PAILLOUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2610.

(Laboratoire de Chimie organique structurale,  
Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)

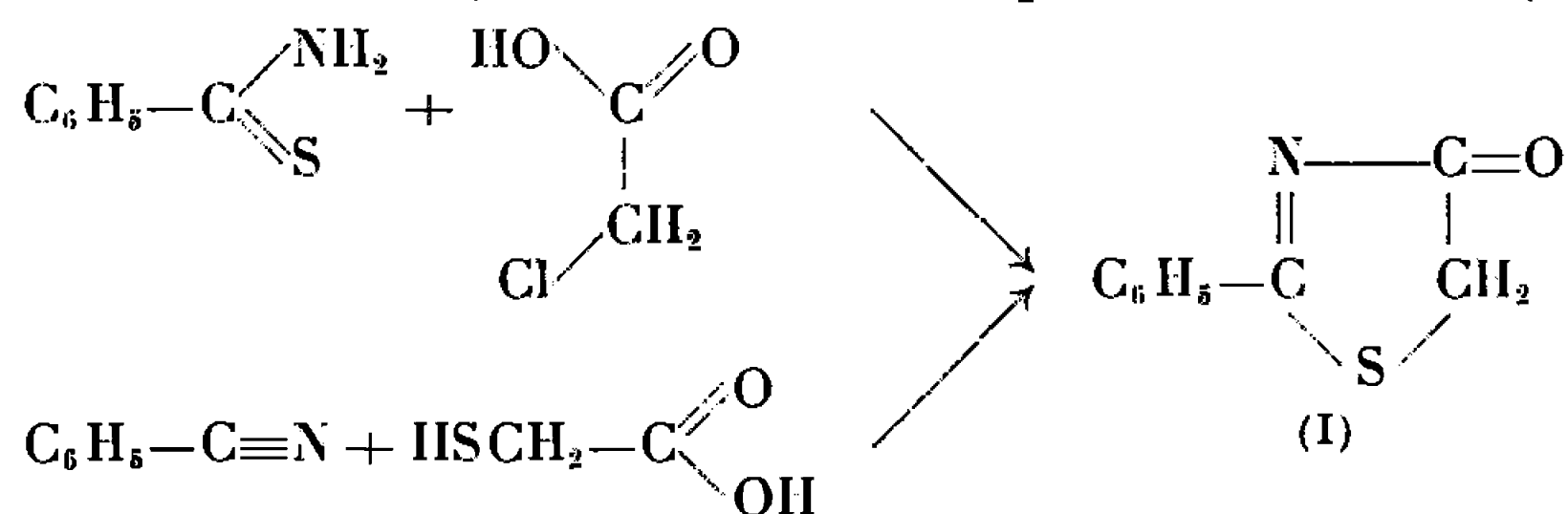


CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de 5 H aryl-2 thiazolones-4 et étude de leur comportement chimique.* Note (\*) de M<sup>me</sup> COLETTE BROQUET et M. ANDRÉ TCHOUKARINE, présentée par M. Georges Champetier.

Les 5 H aryl-2 thiazolones-4 ont été préparées par condensation d'amides aromatiques sur l'acide chloracétique. Elles se comportent comme des cétones cycliques et peuvent également réagir sous forme énolique.

Les 5 H aryl-2 et alcoyl-2 thiazolones-4 non substituées en position 5 sont peu connues. Elles ont été considérées comme étant d'un accès difficile.

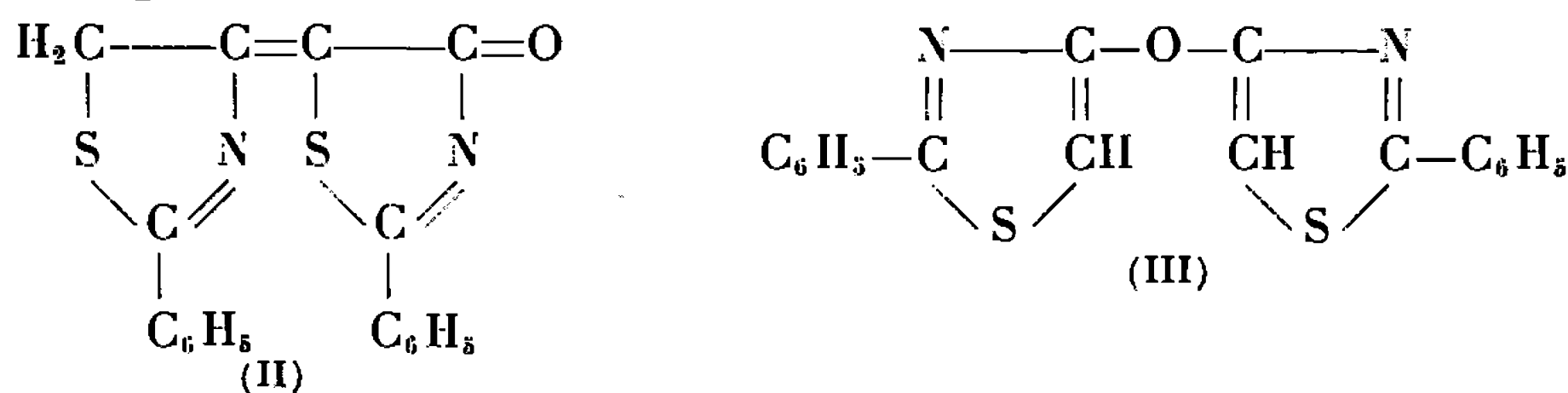
Différents auteurs [(<sup>1</sup>) à (<sup>5</sup>)] ont cherché à préparer la phényl-2 thiazolone-4 en s'inspirant des méthodes de synthèse du noyau thiazole. Les modes opératoires décrits consistent, soit à chauffer un mélange de thiobenzamide et d'acide monochloracétique, soit à condenser le benzonitrile sur l'acide thioglycolique. Chacun pensait, comme l'indiquent les transformations suivantes, avoir obtenu le produit cherché (I)



Mais les résultats ne concordent pas, en général, les points de fusion du composé obtenu variant, suivant les auteurs, de 160 à 250°.

Reprenant l'étude systématique de ces réactions, K. A. Jensen et J. Crossland (<sup>6</sup>) ont montré, à l'aide de spectres infrarouge et ultraviolet que les composés obtenus par les auteurs précédents étaient en réalité constitués en grande partie par des produits de condensation de la 5 H phényl-2 thiazolone-4. Ils ont pu, d'autre part, préparer celle-ci à l'état pur (F 106°) en effectuant les condensations indiquées précédemment.

Parmi les produits à point de fusion plus élevé qui se forment en même temps, ils ont pu isoler les composés (II) et (III) qui résultent, le premier d'une simple crotonisation, le second d'une déshydratation s'effectuant aux dépens de deux molécules de thiazolone (I) intervenant sous leur forme énolique.



Mettant à profit les résultats de cette étude, nous avons pu préparer dans de bonnes conditions, avec des rendements de l'ordre de 60 %, un



TABLEAU I.  
5 H aryl-2 thiazolone-4 (I).

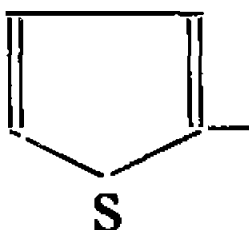
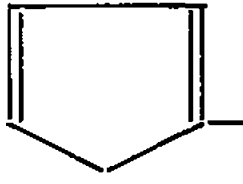
Ar.	F (°C).	Formule brute.	Analyses.							
			Calculé.				Trouvé.			
			C.	H.	N.	S.	C.	H.	N.	S.
$C_6H_5$ —.....	106 (éther + éther de pétrole) <sup>(6)</sup>	$C_9H_7SNO$	61,07	3,99	7,91	18,12	61,38	4,18	7,98	18,01
$p-CH_3O-C_6H_4$ —.....	146 <sup>(3)</sup> (chloroforme + éther de pétrole)	$C_{10}H_9O_2NS$	58,02	4,38	6,77	15,49	57,82	4,53	6,93	15,37
$\begin{matrix} CH_3O(3) \\ CH_3O(4) \end{matrix} \diagup C_6H_3$ —.....	168 (chloroforme + éther de pétrole)	$C_{11}H_{11}O_3NS$	55,74	4,68	5,91	13,34	55,36	5,16	5,91	13,34
$\alpha-C_{10}H_7$ —.....	152 (méthanol)	$C_{13}H_9ONS$	68,78	4,00	6,17	14,13	68,72	4,30	6,03	14,02
$\beta-C_{10}H_7$ —.....	153 (méthanol)	$C_{13}H_9ONS$	68,78	4,00	6,17	14,13	68,28	4,20	6,30	14,29
 .....	150 (méthanol)	$C_7H_5OS_2N$	45,94	2,75	7,65	35,04	45,63	3,07	7,45	34,72



TABLEAU II.

Ar.	Chlorhydrates (dans $C_6H_6$ ), F ( $^{\circ}C$ ).	Oximes, F ( $^{\circ}C$ ).	Phénylhydrazones, F ( $^{\circ}C$ ).	Aryl-2 benzyldènes-5 thiazolones-4 (IV), F ( $^{\circ}C$ ).	Dérivé O-acétylé (V).
$p\text{-CH}_3\text{O} \cdot C_6H_4$ .....	160	70 (éthanol)	124 (éthanol + eau)	235 (éthanol + eau)	F 85° (ac. acétique + $H_2O$ )
$\begin{array}{c} CH_3O(3) \\ CH_3O(4) \end{array} \diagup C_6H_3$ .....	186	90 (éthanol)	150 (éthanol + eau)	180 (éthanol)	F 90° (ac. acétique + $H_2O$ )
$\alpha\text{-C}_{10}H_7$ .....	160	101 (éthanol)	122 (éthanol + eau)	155 (éthanol)	É 0,18 168°
$\beta\text{-C}_{10}H_7$ .....	162	98 (éthanol)	120 (éthanol + eau)	170 (éthanol)	F 80° (ac. acétique + $H_2O$ )
 .....	156	40 (méthanol)	95 (éthanol + eau)	163 (éthanol)	É 0,18 100°



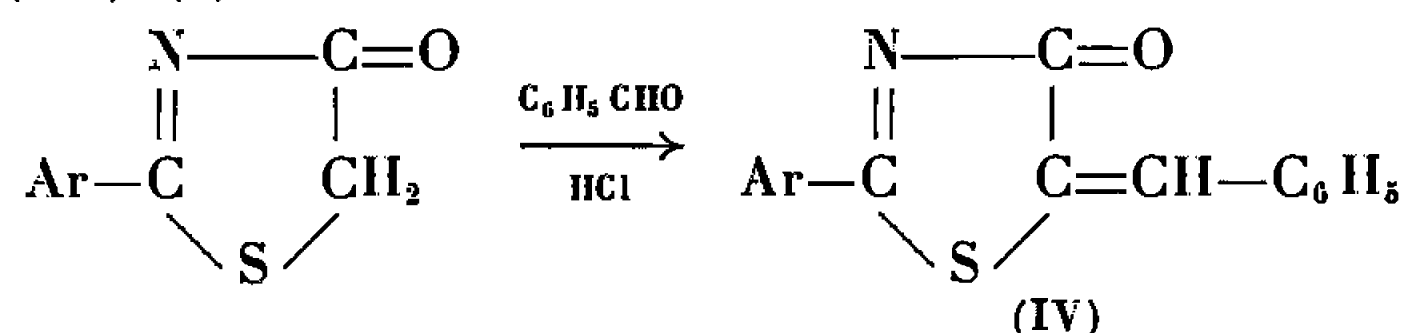
certain nombre de 5 H aryl-2 thiazolones-4, en condensant l'acide monochloracétique sur divers thioamides aromatiques.

*Mode opératoire.* — On chauffe au bain-marie à 70° un mélange de thioamide (0,05 mole) et d'acide monochloracétique (0,07 mole), on ajoute de l'acétone, on filtre, on dilue le filtrat et l'on extrait au chloroforme. Une purification par chromatographie sur alumine (éluant  $\text{CHCl}_3$ ) permet d'obtenir la thiazolone (Rdt 60 %). Une élévation de la température favorise la formation des produits secondaires.

Les 5 H aryl-2 thiazolones-4 sont des composés cristallisés, solubles dans les solvants organiques usuels; elles donnent des chlorhydrates solubles dans l'eau et, par action de la soude diluée, se transforment en composé (II).

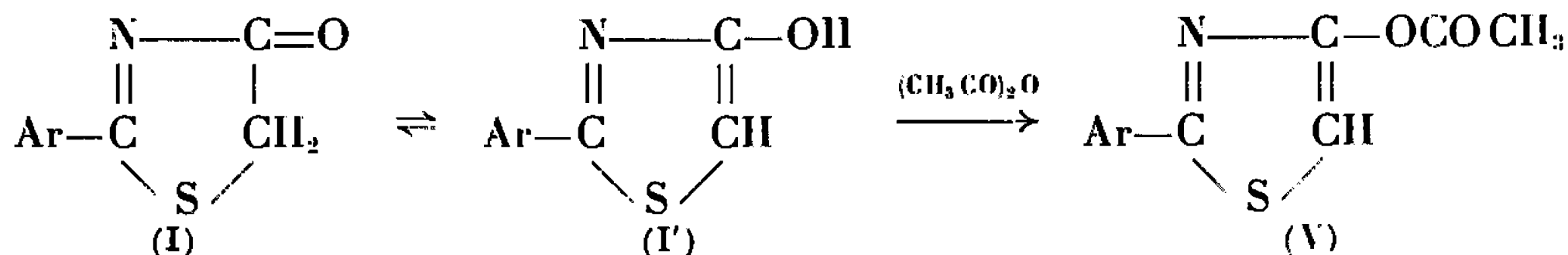
Leur spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques  $\text{C}=\text{N}$  à  $1685\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C}=\text{O}$  à  $1715\text{ cm}^{-1}$  signalées par K. A. Jensen <sup>(6)</sup> et pas de bande OH.

La structure cétonique (I) intervient dans la plupart des réactions auxquelles ces composés peuvent se prêter. En particulier, elles donnent facilement à froid les oximes et les phénylhydrazones normalement attendues. Le groupe méthylène mis en évidence par la réaction de crotonisation déjà mentionnée intervient également au cours de l'action de l'aldéhyde benzoïque en présence de HCl qui fournit les aryl-2 benzyldène-5 thiazolones-4 (IV) <sup>(6)</sup>.



Les aryl-2 thiazolones-4 présentent un phénomène de tautomérie et peuvent dans certains cas réagir sous la forme énolique (I') bien que celle-ci n'apparaisse pas dans leur spectre infrarouge.

Lorsqu'on les traite par l'anhydride acétique à ébullition, on obtient un dérivé O-acétylé (ester d'énol) ayant la structure (V).



Tous les composés ont été analysés et caractérisés par leurs spectres infrarouge et de R. M. N.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) P. CHABRIER, S. H. RENARD et K. SMARZEWSKA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 237.

(2) H. BEYER et W. LÄSSIG, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 84, 1951, p. 467.

(3) F. N. STEPANOV et Z. Z. MOISEEVA, *Zh. Obshev. Khim.*, 25, 1955, p. 1170-1177.

(4) H. BEHRINGER, HANSER et KOHL, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 92, 1959, p. 910.

(5) H. BEHRINGER et D. WEBER, *Liebigs Ann. Chem.*, 682, 1965, p. 196.

(6) K. A. JENSEN et I. CROSLAND, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 144-162.

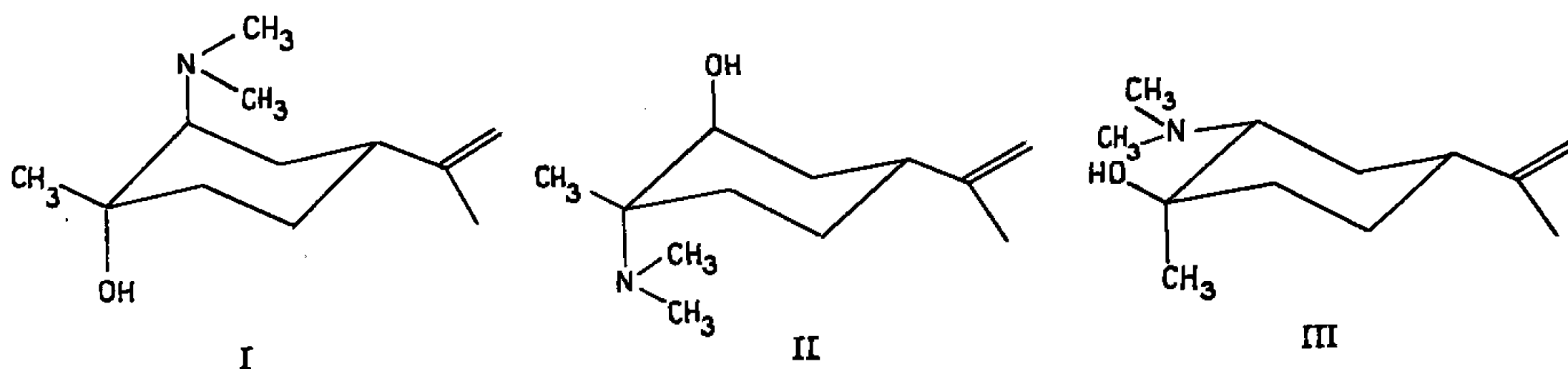


CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ouverture des époxydes du limonène*. Note (\*) de M. JEAN-MARIE TEULON et M<sup>me</sup> RENÉE WYLDE, transmise par M. Max Mousseron.

L'action de la diméthylamine et de l'hydruure d'aluminium et de lithium sur les deux époxydes du limonène a été réenvisagée. Dans les deux cas, les trois composés ont été analysés par infrarouge et résonance magnétique nucléaire et leur conformation a été déterminée. Le mécanisme d'ouverture de ces époxydes est discuté.

1. Le mélange d'époxydes obtenu par action de l'acide perbenzoïque ou monoperphthalique sur le limonène, traité par la diméthylamine en solution aqueuse, conduit à trois amino-alcools. L'action de la diméthylamine sur l'époxyde *trans* obtenu directement par action du bromacétamide sur le limonène conduit à un seul amino-alcool.

La séparation de chacun des constituants par l'intermédiaire des picrates, leur étude infrarouge et de R. M. N. permet d'attribuer les formules (I), (II) et (III).



L' amino-alcool (I) (picrate, F 156°) qu'on obtient directement par action de la diméthylamine sur l'époxyde *trans* présente en infrarouge (en dilution infinie dans le tétrachloroéthylène) une bande hydroxyle liée à  $3530\text{ cm}^{-1}$ , une très faible bande hydroxyle libre à  $3675\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 145\text{ cm}^{-1}$ ). En R. M. N. ( $\text{CCl}_4$ , TMS référence interne)  $\text{CH}_3$  en  $\alpha\text{-OH} = 8,86\tau$ ,  $\text{CH}_3$  de l'isopropylidène =  $8,29\tau$ , les  $\text{CH}_3$  sur l'azote =  $7,72\tau$ ,  $\text{CH}_2$  de l'isopropylidène =  $5,15\tau$ .

( $\text{CF}_3\text{COOH}$ , TMS référence interne)  $\text{CH}_3$  en  $\alpha\text{-OH} = 8,46\tau$ ,  $\text{CH}_3$  de l'isopropylidène  $\tau = 8,20$ , les  $\text{CH}_3$  sur l'azote : quartet à  $7,06$ ;  $6,96$ ;  $6,93$ ;  $6,85\tau$ .

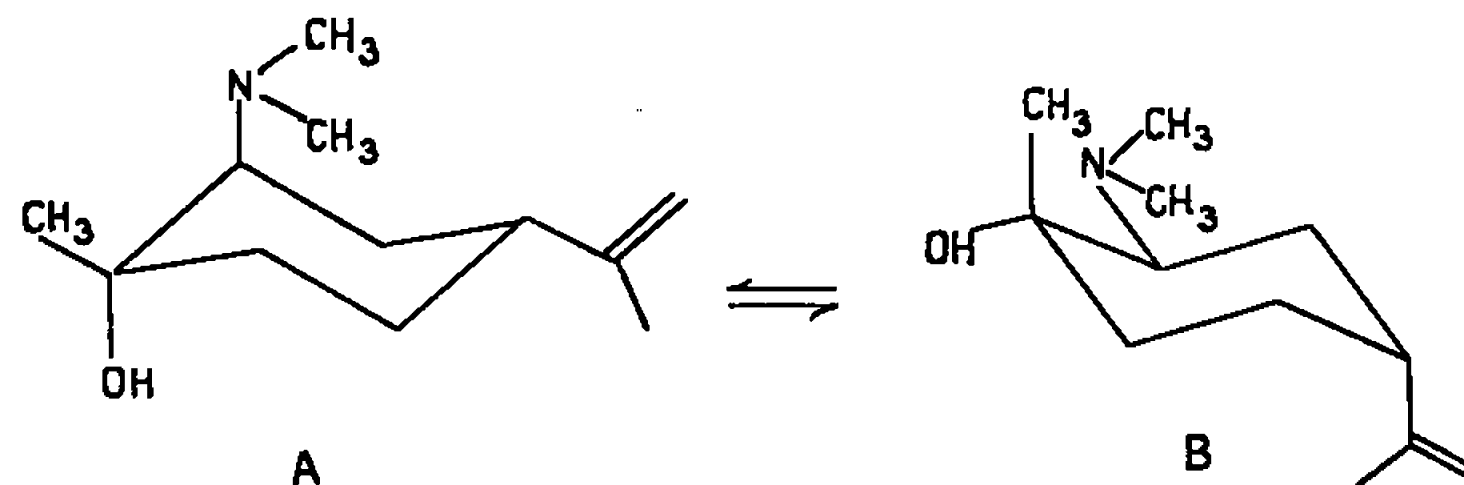
L'ensemble de ces résultats nous permet d'écrire l' amino-alcool (I) selon l'équilibre suivant, lequel est fortement déplacé vers B. Le calcul des énergies des conformères selon la méthode de Sicher (<sup>1</sup>) donne pour cet équilibre un pourcentage de B voisin de 100.

La barrière énergétique pour faire passer l'isopropylidène équatorial en axial est facilitée par la liaison hydrogène de l'hydroxyle avec le doublet de l'azote.



Signalons que le tétrachlorure de carbone réagit sur l'amino-alcool (I), aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité, pour donner le chlorhydrate F 158°.

Cette réaction a d'ailleurs été déjà signalée pour d'autres amino-alcools (<sup>2</sup>).



L'amino-alcool (II) (F 59°; picrate, F 113°), par contre, présente en infrarouge (en dilution infinie dans le tétrachloroéthylène) une bande hydroxyle libre à  $3\,645\text{ cm}^{-1}$  et une bande hydroxyle liée à  $3\,505\text{ cm}^{-1}$  de faible intensité ( $\Delta\nu = 140\text{ cm}^{-1}$ ). La méthode de Sicher permet de fixer à 90 % environ la forme (II).

Le spectre de R. M. N. ( $\text{CCl}_4$  TMS référence interne) montre les signaux correspondants à cette conformation ( $\text{CH}_3$  en  $\alpha\text{-N}(\text{CH}_3)_2 = 9,19\tau$ ,  $\text{CH}_3$  de l'isopropylidène =  $8,29\tau$ ,  $\text{CH}_3$  sur l'azote  $7,89\tau$ , H en  $\alpha\text{-OH} = 6,20\tau$  (largeur de bande à mi-hauteur  $\simeq 8\text{ c. p. s.}$ ),  $\text{CH}_2$  de l'isopropylidène =  $5,36\tau$ ).

L'amino alcool (III) n'a pu être isolé encore à l'état absolument pur. Cependant nous avons pu lui attribuer dans le spectre de R. M. N. les signaux suivants ( $\text{CCl}_4$ , TMS référence interne)  $\text{CH}_3$  en  $\alpha\text{-OH} = 8,86\tau$ ,  $\text{CH}_3$  de l'isopropylidène =  $8,29\tau$ ,  $\text{CH}_3$  sur l'azote  $7,72\tau$ ,  $\text{CH}_2$  de l'isopropylidène =  $5,36\tau$ .

L'intégration du spectre du mélange permet de donner les pourcentages de chacun des amino-alcools obtenus dans la réaction 50 % (I), 33 % (II), 17 % (III).

Nos résultats sont en désaccord avec les récents travaux de Newhall (<sup>3</sup>) en ce qui concerne le nombre et la nature des composés obtenus; ils sont par contre en accord avec ceux de Kuczynski (<sup>4</sup>).

L'étude de R. M. N. nous a permis de préciser la conformation des trois amino-alcools.

2. L'hydrure d'aluminium et de lithium conduit d'une façon semblable à un seul alcool pour l'époxyde *trans* et à deux pour l'époxyde *cis*.

Le *trans*- $\beta$ -terpinéol (F 32°; paranitrobenzoate, F 86°) obtenu à partir de l'époxyde *trans* présente un spectre de R. M. N. ( $\text{CCl}_4$ , TMS référence interne)  $\text{CH}_3$  en  $\alpha\text{-OH} = 8,83\tau$ ,  $\text{CH}_3$  de l'isopropylidène =  $8,30\tau$ ,  $\text{CH}_2$  de l'isopropylidène =  $5,35\tau$ . (DMS  $d_6$ , TMS référence interne)  $\text{OH} = 6,09\tau$ .



Le néodihydrocarvéol (paranitrobenzoate,  $F_{1060}$ ) : en R. M. N. ( $\text{CCl}_4$ , TMS référence interne)  $\text{CH}_3$  en  $\beta\text{-OH} = 9,01$ ,  $9,10 \tau$ ,  $\text{CH}_3$  de l'isopropylidène =  $8,30 \tau$ , H en  $\alpha\text{-OH} = 6,18 \tau$  (largeur de bande à mi-hauteur :  $8 \text{ c.p.s.}$ ),  $\text{CH}_2$  de l'isopropylidène =  $5,35 \tau$ . (DMS  $d_6$ , TMS référence interne), OH un doublet  $5,82$ ;  $5,76 \tau$ .

La largeur de bande de  $8 \text{ c. p. s.}$  trouvée pour le proton en  $\alpha$  du OH est identique à celle que donne Franklin (<sup>5</sup>) pour le néocarvomenthol; elle correspond à un conformère à hydroxyle axial à  $100 \%$ .

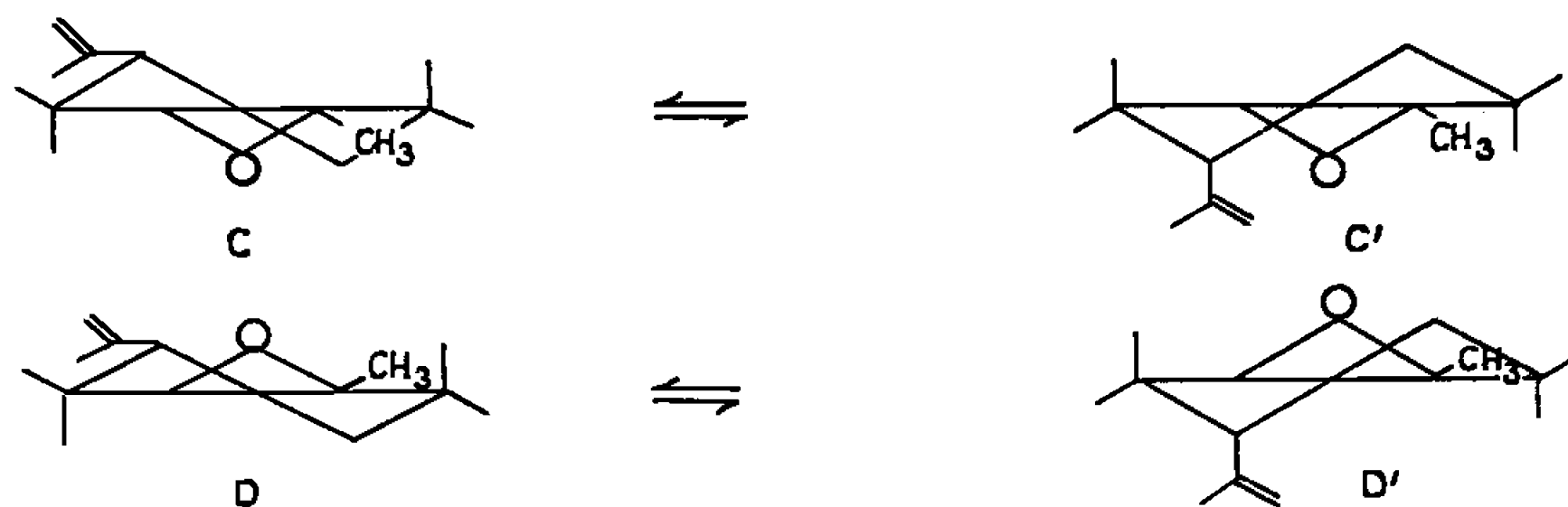
Le *cis*- $\beta$ -terpinéol : R. M. N. ( $\text{CCl}_4$ , TMS référence interne)  $\text{CH}_3$  en  $\alpha\text{-OH} = 8,86 \tau$ ; (DMS  $d_6$ , TMS référence interne) OH =  $5,74 \tau$ .

Le pourcentage des alcools obtenus par intégration du spectre de R. M. N. du mélange dans le DMS  $d_6$  est de  $50 \%$  *trans*- $\beta$ -terpinéol,  $37 \%$  néodihydrocarvéol,  $13 \%$  *cis*- $\beta$ -terpinéol.

La préparation stéréosélective de l'époxyde *cis* actuellement en cours nous permettra d'étudier la réactivité du *cis*- $\beta$ -terpinéol et de l'amino-alcool (III).

L'obtention d'une quantité assez importante de composés diéquatoriaux par ouverture de ces époxydes 1.4 alkylés, peut être interprétée de deux façons :

a. Si l'on n'envisage qu'une seule possibilité d'ouverture *trans* diaxiale, ce qui est généralement admis pour les époxydes cyclohexaniques, l'obtention de l'amino-alcool (III) et du *cis*- $\beta$ -terpinéol ne peut provenir que de l'attaque des ions diméthylamino et hydrure sur le conformère de l'époxyde *cis* (D').



Le conformère C' étant très défavorisé par interaction 1.3, on pourrait expliquer ainsi l'absence de composé équatorial par ouverture de l'époxyde *trans*.

b. Cependant, on explique également avec difficulté l'attaque du réactif sur le conformère D' où l'on assiste alors à une interaction 1.3 diaxiale; nous pensons que dans ces cas particuliers où l'époxyde présente un carbone tétrasubstitué des effets inductifs et stériques peuvent orienter l'attaque du réactif nucléophile sur le centre secondaire plutôt que tertiaire, on constate alors dans le cas de l'époxyde *cis* une attaque « parallèle »



à la liaison voisine qui, selon les règles de Valls et Toromanoff <sup>(6)</sup>, conduira à un composé diéquatorial de conformation chaise par passage à un état de transition bateau ou croisé dans lequel les substituants seront axiaux.

Nos hypothèses paraissent être confirmées par les récents travaux de A. Lebel et G. G. Ecke <sup>(7)</sup> sur l'ouverture des méthyl-1 *t*-butyl-4 époxy 1.2-cyclohexane *cis* et *trans* par  $\text{AlLiH}_4$ , l'obtention d'alcools équatoriaux ne pouvant pas provenir d'un équilibre conformationnel. Elles sont également en accord avec les résultats de Leffingwell <sup>(8)</sup> sur l'ouverture acido catalysée des époxydes du limonène et du menthène.

L'étude de R. M. N. des deux époxydes à basse température doit nous permettre d'analyser leurs équilibres conformationnels.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) M. TICHY, J. SIPOS et J. SICHER, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 27, 1962, p. 2907.

(<sup>2</sup>) J. PITHA, J. SICHER, F. SIPOS, M. TICHY et S. VASIKOVA, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 301; G. DREFAHL et G. HEUBLEIN, *J. Prakt. Chem.*, 20, 1963, p. 323.

(<sup>3</sup>) W. F. NEWHALL, *J. Org. Chem.*, 1964, p. 185.

(<sup>4</sup>) H. KUCZYNSKI et A. ZABZA, *Roczniki Chem.*, 37, 1963, p. 773.

(<sup>5</sup>) H. FELTKAMP et N. C. FRANKLIN, *Tetrahedron*, 1965, p. 1541.

(<sup>6</sup>) J. VALLS et E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 758.

(<sup>7</sup>) N. A. LE BEL et G. G. ECKE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4316.

(<sup>8</sup>) J. C. LEFFINGWELL et E. E. ROYALS, *Tetrahedron Letters*, 43, 1965, p. 3829.

Les spectres infrarouges ont été mesurés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 221. Les spectres de R. M. N. ont été effectués sur un appareil A 60 Varian, du Laboratoire de Résonance magnétique nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier. M<sup>me</sup> Lafitte et MM. Arnal et Gauffier nous ont aidé à ce sujet.

(École Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Essais d'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques dérivés des acides 18  $\beta$  et 18  $\alpha$  glycyrrhétiques.*  
Note (\*) de Mmes **MAGDELEINE MOUSSERON-CANET**, **FLORETTE CROUZET** et **M. JEAN-PIERRE CHABAUD**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de 8 dérivés de l'acide 18  $\beta$  glycyrrhétique et de 8 dérivés de l'acide 18  $\alpha$  glycyrrhétique ont été examinés. Une tentative d'attribution des signaux correspondants aux divers méthyles et à certains protons caractéristiques est présentée.

La molécule étudiée ne présente aucun système classique en spectrographie de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.); d'autre part, chaque méthyle donne un signal unique, aucun d'entre eux ne subissant de couplage.

Pour tenter une attribution des signaux observés dans le spectre, nous serons conduits à procéder par déduction, à l'aide des résultats expérimentaux obtenus en modifiant l'environnement chimique des divers groupements  $\text{CH}_3$ .

Trois types essentiels de modifications susceptibles d'agir sur les spectres de façon significative peuvent être envisagés :

I. Modifications de la substitution portée par le carbone 3 et modifications du cycle A;

II. Modifications apportées par le changement série  $\beta \rightarrow$  série  $\alpha$  (modifications des cycles D et E);

III. Modification de la substitution portée par le carbone 20.

Trois groupes de signaux correspondant à ces modifications ont pu finalement se dégager de la comparaison de chacun des spectres :

a. un groupe variant suivant la modification du cycle A constitué par les méthyles 23, 24, 25;

b. un groupe variant lors du passage série  $\beta \rightarrow$  série  $\alpha$  constitué par les méthyles 27, 28 et 29;

c. un signal méthyle invariable en série  $\beta$  et  $\alpha$  correspondant au méthyle 26.

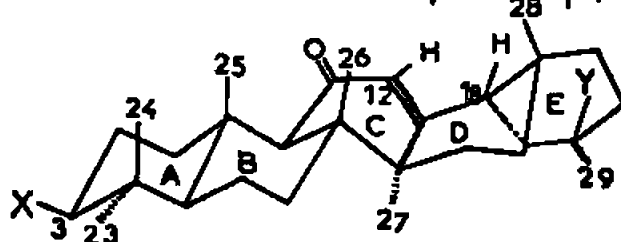
A l'intérieur de chaque groupe, à leur tour les attributions individuelles sont faites en tenant compte de l'environnement chimique. La modification de la substitution portée par le carbone 20 caractérise le méthyle 29. Le déplacement vers les champs forts observé lors du passage série  $\beta \rightarrow$  série  $\alpha$  situe le méthyle 28 qui atteint sa liberté maximale en série  $\alpha$  <sup>(1)</sup>.

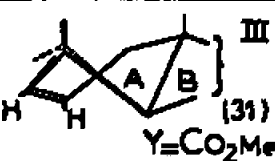
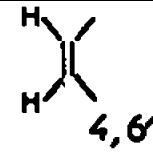
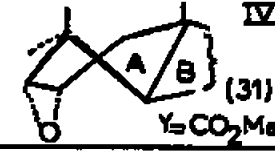
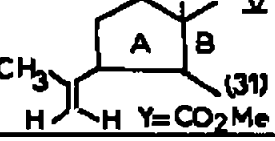
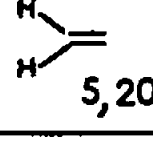
DISCUSSION DES RÉSULTATS. — a. *Série 18  $\beta$  glycyrrhétique.* — Pour les composés I, II, III, IV et V où l'on note des différences concernant le cycle A et une invariance du reste de la molécule il est clair que les méthyles 26, 27, 28 et 29 doivent donner des signaux comparables pour chacune des molécules envisagées.



Pour ces mêmes composés les attributions des signaux variables se justifient comme suit :

**Composé I** : L'existence d'une double interaction 1 — 3 (<sup>2</sup>) entre les méthyles 24-25 et 25-26 ainsi que le déblindage attendu du groupement carbonyle en 11 (<sup>3</sup>) des protons du méthyle 25 permettent de lui attribuer la plus basse valeur dans le groupe des trois méthyles soumis à l'influence de X soit : 8,86  $\tau$  (référence intime tetramethyl silane).

TABLEAU I (série  $\beta$ )

PRODUITS	SIGNAUX METHYLES							SIGNAUX			PROTONS	
	23	24	25	26	27	28	29	31	32	33	12	divers
X = OH Y = CO <sub>2</sub> Me (31) I	9,19	8,99	8,86	8,63	8,86	9,19	8,86	6,30			4,33	
X = OCOCH <sub>3</sub> Y = CO <sub>2</sub> Me (31) II	9,12	9,12	8,86	8,65	8,86	9,20	8,86	6,30	7,96		4,33	
 III Y = CO <sub>2</sub> Me (31)	8,87	9,10	9,05	8,65	8,87	9,19	8,83	6,30			4,29	 4,61
 IV Y = CO <sub>2</sub> Me (31)	8,96 8,90		8,90	8,67	8,85	9,20	8,84	6,30			4,29	
 V Y = CO <sub>2</sub> Me (31)	8,22		9,03	8,64	8,89	9,17	8,85	6,30			4,28	 5,20
X = OCOCH <sub>3</sub> (32) VI Y = O=C-CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	9,13	9,11	8,86	8,63	8,83	9,19	8,92		7,97		4,32	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 4,54
X = OCOCH <sub>3</sub> (32) VII Y = O=C-CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> (32)	9,13	9,13	8,85	8,62	8,85	9,20	8,88		7,96	7,82	4,29	CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> 5,14
3-céto Y = CO <sub>2</sub> Me (31) VIII	8,73	8,94	8,89	8,62	8,83	9,19	8,86	6,30			4,30	

spectres obtenus sur un appareil VARIAN A.60. solvant: CDCl<sub>3</sub>. signaux exprimés en  $\tau$ .

La valeur 9,19 est attribuée au méthyle ne subissant pas d'interaction 1-3, c'est-à-dire le 23, ce qui constitue un résultat analogue à celui observé dans la série du lupane, damarane et euphane (<sup>4</sup>).

**Composé II** : L'observation des résultats expérimentaux fait ressortir l'existence de deux signaux à  $9,12 \pm 0,01$  dans tous les cas X = OAC et pour les deux séries considérées.

Le groupement acétate est en position équatoriale avec le signal caractéristique du proton en  $\alpha$  de ce groupement situé à 5,45  $\tau$ , J = 8 Hz (<sup>1</sup>), il ne modifie pas sensiblement le signal du méthyle 25. Ces deux signaux sont donc attribuables aux méthyles 23 et 24.

**Composé III** : On observe une valeur comparable à celle obtenue pour I quand à 24; 23 subit un déblindage dû à l'insaturation 2-3 dont l'effet est voisin de celui du groupement carbonyle [(<sup>3</sup>), (<sup>5</sup>)]. Le signal obtenu pour 25 sera discuté en parallèle avec celui du composé IV.

La déformation introduite dans le cycle A par l'époxyde ou l'insaturation 2-3 (<sup>6</sup>) se traduit par une légère diminution de l'interaction 1-3 des méthyles 24 et 25 (distance 24-25 mesurée sur les modèles Dreiding :  $d = 1,5 \text{ \AA}$  pour X = OH,  $d = 1,7 \text{ \AA}$  pour l'époxyde 2-3), 25 est donc observé à un champ plus élevé.

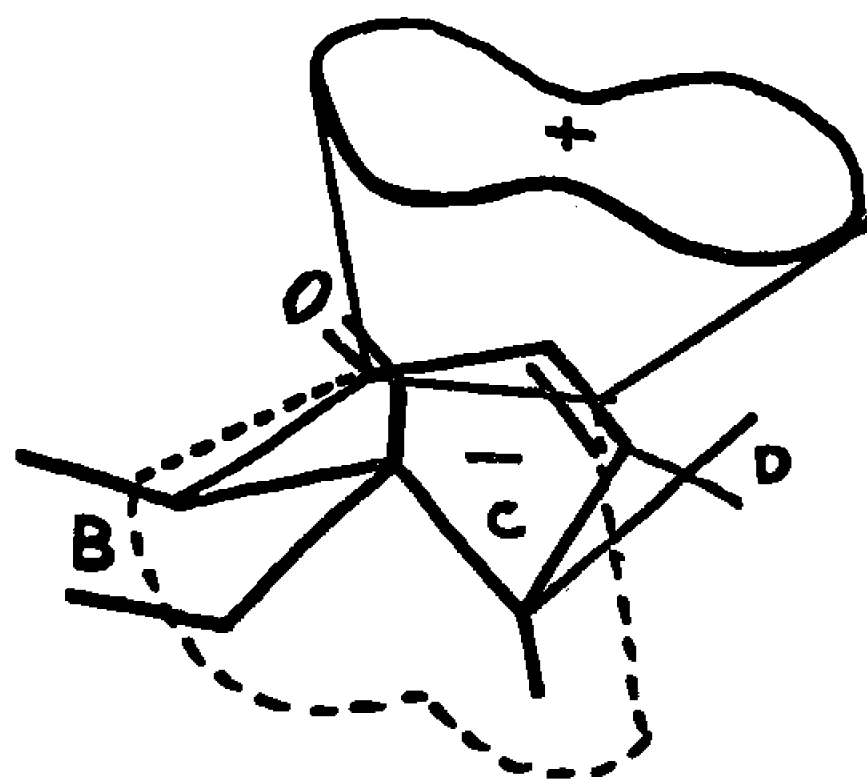


*Composé IV* : L'attribution du signal au méthyle 25 résulte des considérations déjà énoncées, la discussion n'a pas permis de distinguer le méthyle 23 du méthyle 24.

*Composé V* : On note un seul méthyle sur double liaison donnant un signal à 8,22 (<sup>1</sup>) à la place de 23 et 24 ainsi qu'une augmentation de la valeur du signal 25 par disparition d'une interaction 1-3.

Pour les composés I, II, III, IV, V on a attribué aux méthyles 28 et 29 les signaux variables lors du passage série  $\beta \rightarrow$  série  $\alpha$  (voir tableau II).

Le signal observé au champ le plus fort est conformément aux données de la littérature attribuable au méthyle 28 (<sup>1</sup>). En ce qui concerne le méthyle 29 on doit observer un déblindage de 0,25  $\tau$  (<sup>8</sup>) dû à l'influence



d'un groupement ester en  $\beta$ . C'est ce qu'on observe dans la série pour  $Y = CO_2Me$ .

Pour ces mêmes composés les valeurs invariables lors des transformations subies par les cycles A et E sont celles attribuables aux 26 et 27, la valeur la plus basse étant attribuable au 26 soumis à l'interaction 1-3 avec le méthyle 25 et à l'effet de la cétone conjuguée en 11 dont le déblindage peut être schématisé comme suit (*figure*).

Le méthyle 27 subit l'effet plus lointain de ce même déblindage.

*Composé VI et VII* : Les attributions se justifient comme précédemment pour l'ensemble des signaux avec un léger déblindage de 29 dû au carbonyle de la diazoeétone.

*Composé VIII* : Pour la dicétone VIII on note les signaux invariants 26, 27, 28, 29. La construction du cône de blindage sur la cétone en 3 rend compte du blindage de 24 et du déblindage de 23. L'ensemble de ces considérations s'accorde avec une conformation quasi-chaise du cycle A pour VIII (<sup>9</sup>).

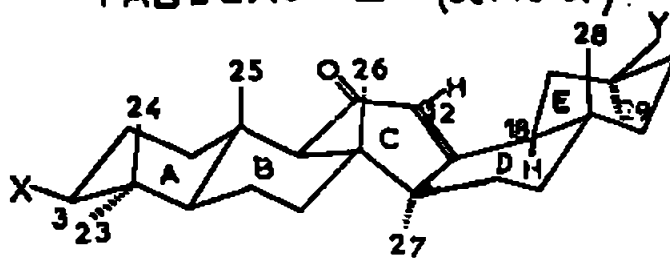
*b. Série 18  $\alpha$  glycyrrhétique.* — Les attributions des méthyles 23, 24, 25 et 26 dont l'environnement chimique n'est pas modifié par le changement de série ont été faites en reprenant les observations faites en série  $\beta$ .

On note toutefois une exaltation de l'effet déblindant de la liaison éthylénique 2-3 et du groupement carbonyle en 3 sur le méthyle 23 (0,08  $\tau$  environ).



Comme nous l'avons vu précédemment, le signal du méthyle 26 n'est pas affecté par le changement de série. En ce qui concerne les méthyles 27, 28 et 29 on peut faire les observations suivantes :

— le méthyle 28 est comme précédemment attendu au champ le plus fort <sup>(1)</sup>;

TABLEAU II (série  $\alpha$ )

PRODUITS	SIGNAUX				METHYLES				SIGNAUX			PROTONS
	23	24	25	26	27	28	29	31	32	33	12	
X = OH Y = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (31) IX	9,20	9,00	8,87	8,66	8,79	9,29	8,81	6,30			4,43 J = 1,5 Hz	divers
X = OCOCH <sub>3</sub> (32) X Y = CO <sub>2</sub> H	9,11	9,11	8,85	8,65	8,77	9,26			7,96		4,36 J = 1,5 Hz	
XI (31) Y = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8,76	9,08	9,02	8,68	8,76	9,27	8,83	6,30			4,37 J = 1,5 Hz	4,60
XII (31) Y = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8,97 8,91		8,91	8,70	8,80	9,30	8,80	6,30			4,41 J = 1,5 Hz	
XIII (31) CH <sub>3</sub> Y = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8,22		8,98	8,67	8,78	9,27	8,87	6,30			4,36 J = 1,5 Hz	5,17
XIV (32) Y = O=C-CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	9,12	9,12	8,83	8,66	8,77	9,30	8,87				4,42 J = 1,5 Hz	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 4,55
XV (32) Y = O=C-CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> (33)	9,12	9,12	8,87	8,66	8,77	9,29	8,76		7,96	7,84	4,42 J = 1,5 Hz	CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub> 5,10
XVI (31) Y = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8,67	8,90	8,90	8,67	8,79	9,28	8,82				4,41 J = 1,5 Hz	

spectres obtenus sur un appareil VARIAN A 60, solvant: CDCl<sub>3</sub>, signaux exprimés en  $\tau$ .

— le signal du méthyle 27 ne doit pas être affecté par la modification de Y; c'est donc le signal à  $8,77 \pm 0,01$  observé pour toutes les valeurs de Y;

— le signal de 29 doit être lié à la nature de Y.

Dans cette série le proton vinylique 12 est, conformément à la littérature <sup>(10)</sup>, observé sous forme d'un doublet centré à  $4,40 \tau$ ,  $J = 1,5$  Hz.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) M. SHAMMA, E. RE. GLICK et R. O. MUMMA, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4513.

(2) G. SLOMP Jr et BRUCE R. Mc GARVEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2200.

(3) L. M. JACKMAN, *Applications of N. M. R. Spectroscopy in organic Chemistry*, Pergamon Press, Londres, 1959, p. 124.

(4) J. C. MANI, *Ann. Chim.*, 1966 (sous presse).

(5) W. A. AYER et C. E. Mc DONALD, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1113.

(6) R. F. VON ZURCHER, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 2054.

(7) J. WIEMANN, Y. PASCAL et J. CHUCHE, *Relation entre la structure et les propriétés physiques*, Masson, Paris, 1965, p. 323.

(8) L. M. JACKMAN, *Applications of N. M. R. Spectroscopy in organic Chemistry*, Pergamon Press, Londres, 1959, p. 53.

(9) BRIAN B. DEWHURST, J. S. E. HOLKER, A. LABLACHE-COMBIER, M. R. G. LEEMING, J. LEVISALLES et J. P. PETE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3259.

(10) D. J. COLLINS, J. J. HOBBS et S. STERNHELL, *Tetrahedron Letters*, n° 4, 1963, p. 197.

(Laboratoire de Photochimie Organique, associé au C. N. R. S.  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue Ecole Normale, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des modifications de structure dans les résidus phénylalanine et tyrosine sur la stabilité de la  $\beta$ -galactosidase d'Escherichia coli.* Note (\*) de M. ROGER L. MUNIER et M<sup>lle</sup> GISELE SARRAZIN, présentée par M. Georges Champetier.

Les différences de stabilité existant entre la  $\beta$ -galactosidase normale et les  $\beta$ -galactosidases dont tous les groupes phénylalanine ou tous les groupes tyrosine ou tous les groupes phénylalanine et tyrosine simultanément sont remplacés par leurs analogues structuraux respectifs (*o*-, *m*-, *p*-fluorophénylalanine,  $\beta$ -3-thiénylalanine, 3-fluorotyrosine) montrent l'importance du rôle des liaisons hydrophobes dans la stabilité des édifices protéiniques.

En étudiant l'action des divers agents dénaturants sur la  $\beta$ -galactosidase normale d'*E. coli* et la  $\beta$ -galactosidase dont tous les groupes tyrosine (Tyr) sont remplacés par un de ses analogues structuraux, la 3-fluorotyrosine (3-FTyr), nous avons montré que la différence de stabilité existant entre les deux enzymes peut s'expliquer en partie par les différences de structures (encombrement stérique, distances interatomiques) existant entre l'acide aminé naturel et son analogue, en partie par les différences de pK (effet inducteur) existant entre le groupe hydroxyle de la Tyr et celui de la 3-FTyr (<sup>1</sup>). En comparant la stabilité à la chaleur de la  $\beta$ -galactosidase normale et des diverses  $\beta$ -galactosidases dont tous les résidus Phe ou Tyr sont soit séparément, soit simultanément remplacés par un analogue structural [*o*-fluorophénylalanine (*o*-FPhe), *m*-fluorophénylalanine (*m*-FPhe), *p*-fluorophénylalanine (*p*-FPhe),  $\beta$ -3-thiénylalanine ( $\beta$ -3-Thiala), 3-FTyr] de l'acide aminé correspondant (<sup>2</sup>), nous nous proposons de montrer quelle est l'influence sur la stabilité d'une enzyme : 1° de modifications de structures dans les résidus d'un acide aminé naturel donné; 2° de modifications simultanées de structures dans les résidus de plusieurs acides aminés naturels différents.

Les huit échantillons de  $\beta$ -galactosidase utilisés dans cette étude ont été synthétisés par un mutant stable d'*E. coli* (W 204 B 111) exigeant la Phe et la Tyr et ne contenant pas initialement de  $\beta$ -galactosidase; l'inducteur (isopropylthiogalactoside,  $2 \cdot 10^{-3}$  M) et le mélange convenable des deux acides aminés exigés [naturel(s) ou (et) analogue(s)] étaient ajoutés simultanément à la suspension bactérienne (milieu minéral + fructose) exempte de Phe et de Tyr. La stabilité du mutant et la non-production de  $\beta$ -galactosidase en l'absence de Phe ou (et) de Tyr ont été vérifiées sur une culture parallèle réalisée en présence d'inducteur. Les expériences de dénaturation ont été faites sur des extraits totaux des protéines bactériennes dans une solution de phosphate [milieu 1 (<sup>1</sup>) à pH 7,0 : 0,0625 M Na<sup>+</sup>; 0,01 M MgCl<sub>2</sub>; 0,1 M mercaptoéthanol]. Les activités spécifiques des échantillons d'enzyme



(0,95  $\mu$  moles ONPG, 28°C, hydrolysées/mn/ $\mu$ g de protéine) et les concentrations en protéines des milieux (1140  $\mu$ g/ml) ont été amenées à être les mêmes dans tous les essais quoique, dans le milieu I utilisé, les cinétiques de dénaturation des enzymes soient, dans le domaine de travail, indépendantes de la variation de ces grandeurs.

Nous avons vérifié que les cinétiques de dénaturation des différents échantillons d'enzyme étaient d'ordre monomoléculaire, puis, nous avons

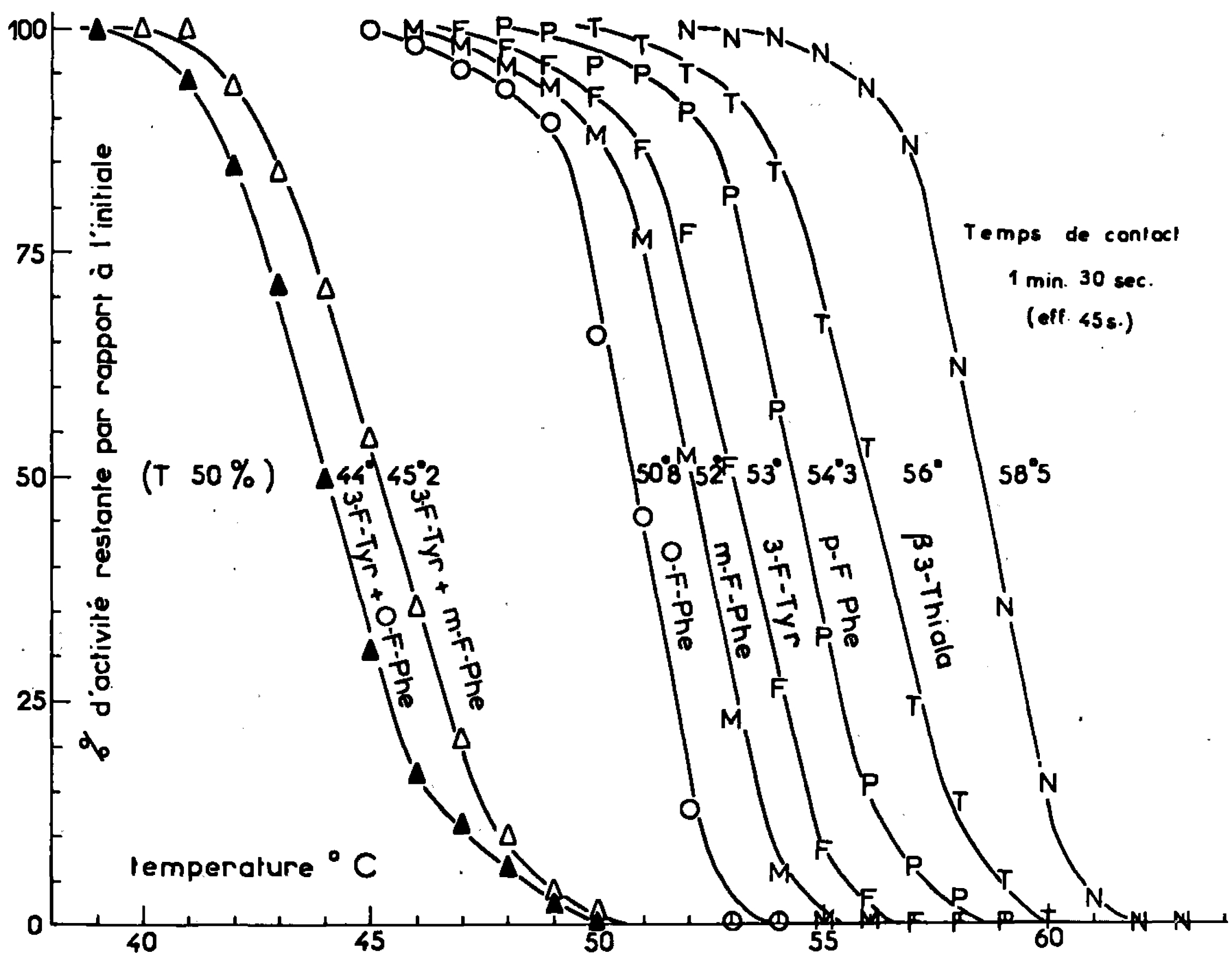


Fig. 1. — Essais comparés de dénaturation à diverses températures pour une durée donnée d'action de la chaleur : de la  $\beta$ -galactosidase normale (N), des  $\beta$ -galactosidas dont tous les groupes Phe sont remplacés par la  $\beta$ -3-Thiala (T), par la *p*-FPhe (P), par la *m*-FPhe (M), ou par l'*o*-FPhe (O), de la  $\beta$ -galactosidase dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr (F), des  $\beta$ -galactosidas dont tous les groupes Phe et dont tous les groupes Tyr sont respectivement remplacés par la *m*-FPhe ( $\Delta$ ) ou par l'*o*-FPhe ( $\blacktriangle$ ), et par la 3-FTyr (durée d'action de la chaleur : 90 s; effectif : 45 s).

étudié en fonction de la température, pour une durée donnée d'action de la chaleur sur les différentes enzymes, le pourcentage d'activité  $\beta$ -galactosidasique résiduelle (fig. 1). Comme on peut le voir en comparant les courbes de la figure 1, la stabilité à la chaleur décroît d'une enzyme à l'autre lorsqu'on passe successivement de l'enzyme normale aux enzymes dont tous les résidus de Phe sont remplacés respectivement par la  $\beta$ -3-Thiala, la *p*-FPhe, la *m*-FPhe, l'*o*-FPhe. Ainsi les différences de stabilité



existant entre la  $\beta$ -galactosidase normale et les  $\beta$ -galactosidases dont tous les résidus de Phe sont remplacés par des analogues de celle-ci dépendent de la nature de l'analogue structural envisagé et en particulier de la position du fluor sur le noyau benzénique, de la nature du noyau isostère entrant dans la structure de l'acide aminé (benzène, thiophène). Ces résultats ont été confirmés par l'étude, à températures convenablement choisies, des cinétiques de dénaturation de mélanges de deux enzymes dont tous les résidus de Phe sont remplacés par un analogue structural pour l'une, par un autre analogue structural pour l'autre enzyme (par exemple, mélange

TABLEAU I.

Substi- tutions	$\beta$ -galactosidase		Valeurs de $\Delta T$ pour la demi-dénaturation			
			à 3-F-Tyr		à 3-F-Tyr et à O-F-Phe	
simples	normale	58°5	2°5	5°5	5°5	5°5
	à 3-Thiala	56°	1°7	4°2	5°5	7°7
	à p-F-Phe	54°3	1°3	6°5	6°5	13°3
	à 3-F-Tyr	53°	1°1	7°7		
	à m-F-Phe	52°	1°1			
	à O-F-Phe	50°8	1°2			14°5
doubles	à { 3-F-Tyr m-F-Phe } et	45°2		6°6	$\Sigma \Delta T = 5°5 + 6°5 = 12°$	
	à { 3-F-Tyr O-F-Phe } et	44°	1°2	6°8	$\Sigma \Delta T = 5°5 + 7°7 = 13°2$	
		température de demi-de- naturation en 90 s.	$\Delta T - \Delta T = 1°3$		$\Delta T - \Sigma \Delta T = 1°3$	

de  $\beta$ -galactosidase à p-FPhe et de  $\beta$ -galactosidase à o-FPhe) : les deux enzymes perdent leur activité indépendamment suivant leurs vitesses monomoléculaires propres de dénaturation (droites à deux pentes).

Des expériences similaires aux précédentes ont permis (fig. 1) de comparer les différences de stabilité thermique existant entre la  $\beta$ -galactosidase normale et les diverses  $\beta$ -galactosidases dont tous les résidus d'un seul acide aminé (Phe ou Tyr) étaient substitués par un analogue structural (o-FPhe, m-FPhe, ou, respectivement 3-F-Tyr) avec celles existant entre la  $\beta$ -galactosidase normale et les diverses  $\beta$ -galactosidases dont tous les résidus de deux acides aminés (Phe et Tyr) étaient *simultanément* remplacés par leurs analogues structuraux respectifs (o-FPhe ou m-FPhe, 3-F-Tyr).

L'ensemble de ces résultats peut se traduire quantitativement (<sup>1</sup>) : si, pour des conditions standardisées de dénaturation, on exprime les différences de stabilité existant entre deux enzymes par les différences ( $\Delta T$ )



entre les températures qui, dans un temps donné, provoquent un abaissement de 50 % de l'activité enzymatique. Comme le montrent les valeurs de  $\Delta T$  consignées dans le tableau I, chaque modification de structure dans l'ensemble des résidus d'une espèce d'acide aminé de la molécule d'enzyme réduit la stabilité de cette dernière; dans les cas de double substitution, en première approximation, les effets dus à chaque modification de structure (exprimés sous forme de valeurs de  $\Delta T$ ) s'ajoutent pour réduire d'autant la stabilité de l'enzyme. D'une manière plus précise, des modifications structurales sur l'ensemble des résidus de deux espèces d'acides aminés donnent une enzyme dont la stabilité est légèrement moindre ( $\Delta T - \sum \Delta T_n = + 1^{\circ},3$ ) que ne permet de le prévoir la simple règle d'additivité des effets (tableau I, colonnes 7 et 8).

Ces observations apportent la preuve que les divers résidus d'acides aminés ont une grande influence sur la stabilité de l'édifice protéinique. Mais le fait le plus frappant est qu'en apportant simultanément des modifications de structure dans les résidus de deux espèces d'acide aminé ceci n'entraîne pas un renforcement important des effets normalement liés à chaque modification simple. Ainsi peut-on penser que chaque changement de structure dans les résidus d'une espèce d'acide aminé réduit pour son propre compte la probabilité de vie de la molécule d'où l'additivité des effets.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) R. L. MUNIER et G. SARRAZIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 677; 259, 1964, p. 937,

(<sup>2</sup>) Ces acides aminés s'incorporent, *in vivo*, dans les protéines bactériennes à la place des acides aminés naturels correspondants : R. L. MUNIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1840; 250, 1960, p. 3524; 254, 1962, p. 2853; 256, 1963, p. 3376.

(<sup>3</sup>) Mesure de l'activité [ $\frac{1}{4}$  200 Å, milieu I (<sup>1</sup>); *o*-nitrophényl- $\beta$ -D-galactoside (ONPG)  $2 \cdot 10^{-3}$  M]. J. MONOD, G. COHEN-BAZIRE et M. COHN, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1951, p. 585.

(Institut Pasteur, Service de Biochimie cellulaire,  
28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15<sup>e</sup>.)



---

*ERRATUMS.*

---

(*Comptes rendus* du 31 janvier 1966.)

Note de M. *Charles Giannotti*, Isolement de deux nouveaux diols monoterpéniques de l'essence de géranium bourbon (Document retiré du pli cacheté n° 14.793, déposé le 21 juin 1965) :

Page 423, la formule de la figure (VI) est conforme au manuscrit, mais *au lieu de*  $\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , *lire*  $\text{CH}_2\text{OH}$ .



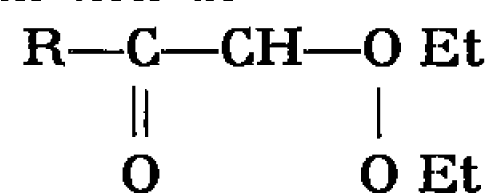


# ERRATUMS.

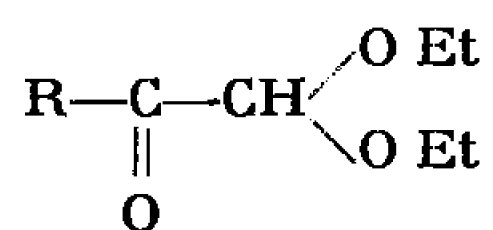
(Comptes rendus du 14 février 1966.)

Note présentée le 7 février 1966, de MM. *Raymond Dulou* et *Dimitri Savostianoff*, Synthèse d'acétals de glyoxals à partir du diéthoxyacétonitrile :

Page 565, en tête du tableau, *au lieu de*



*lire*





## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'oxyde de tungstène  $\text{WO}_{2,72}$  est un oxyde stœchiométrique.* Note (\*) de MM. **JEAN-FRANCIS MARUCCO** et **PAUL GERDANIAN**, présentée par M. Maurice Letort.

Depuis les travaux de Glemser et Sauer <sup>(1)</sup>, l'oxyde  $\text{WO}_{2,72}$  (phase  $\gamma$ ) est considéré comme non stœchiométrique. D'après ces auteurs, l'examen par les rayons X de produits trempés montre l'existence d'un domaine homogène, qui s'étend, à  $800^\circ\text{C}$ , de  $\text{WO}_{2,63}$  à  $\text{WO}_{2,76}$ . Morozova et Guetzkina <sup>(2)</sup>, utilisant les équilibres physicochimiques entre une phase gazeuse oxydoréductrice  $\text{CO}-\text{CO}_2$  et la phase  $\gamma$  obtiennent également,

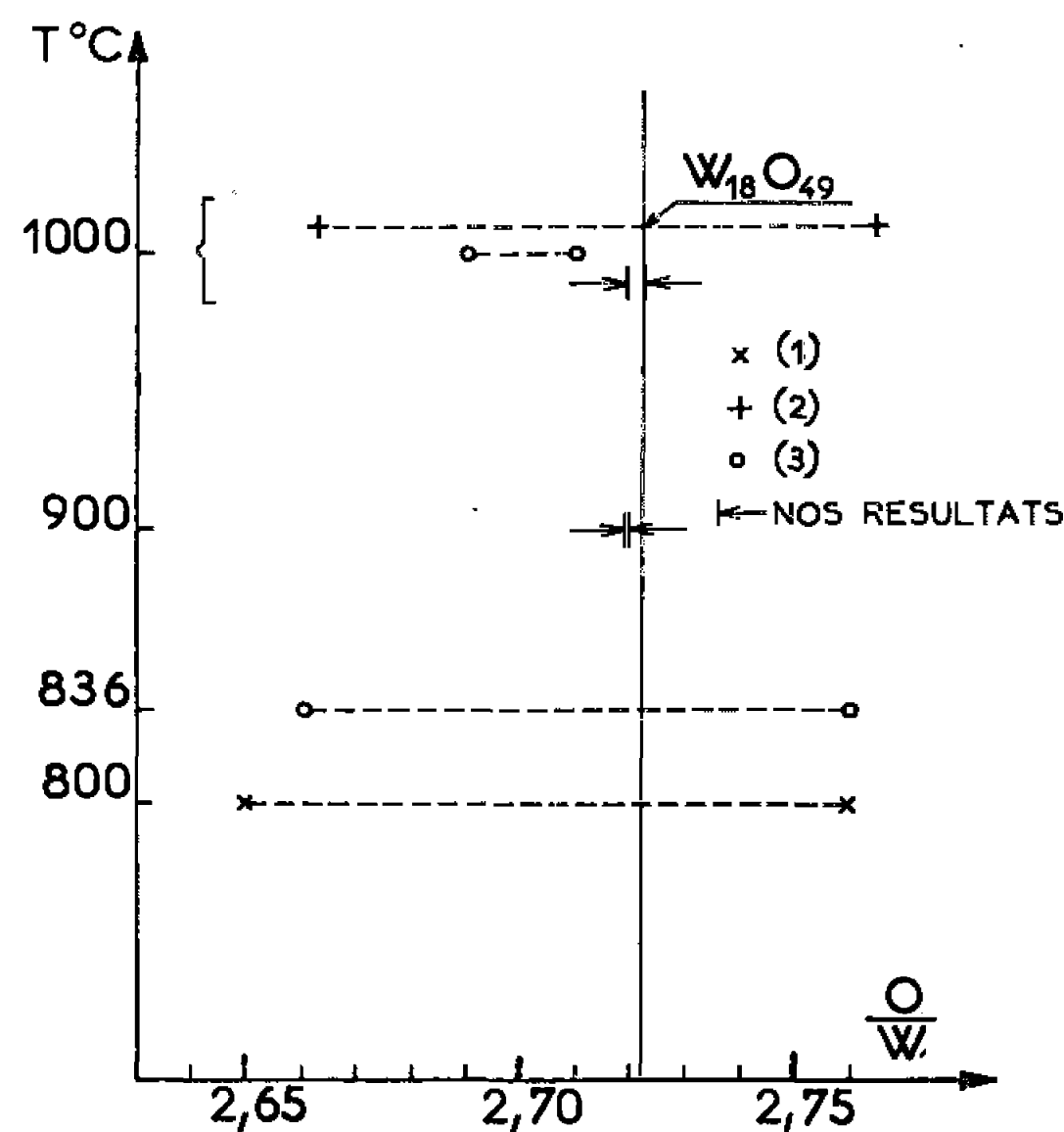


Fig. 1.

à  $1000^\circ\text{C}$ , un large domaine de  $\text{WO}_{2,664}$  à  $\text{WO}_{2,763}$ . Toutefois, Marion et M<sup>me</sup> Choain-Maurin <sup>(3)</sup>, par une méthode similaire utilisant  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  trouvent, à  $1000^\circ\text{C}$ , les limites plus rapprochées  $\text{WO}_{2,69}$  et  $\text{WO}_{2,71}$ ; Guerassimov et Vassilieva <sup>(4)</sup>, étudiant la réduction de  $\text{WO}_3$  par des mélanges  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  signalent eux aussi, l'existence d'un domaine étroit, mais sans donner aucune valeur numérique. Nous avons porté sur la figure 1, les différentes limites de phase qui ont été proposées. On voit que l'accord est loin d'être satisfaisant.

Certes les méthodes utilisées précédemment ont des sensibilités très différentes, mais nous estimons qu'on ne peut pas expliquer ainsi les écarts



observés, que nous attribuons surtout au manque de contrôle des états d'équilibre présumés. Cela nous a incité à reprendre la détermination des limites d'homogénéité de la phase  $\gamma$  par la méthode de transfert contrôlé mise au point par Gerdanian et Dodé (<sup>3</sup>), et qui assure l'atteinte d'un équilibre véritable grâce à la présence d'un léger gradient de température de sens convenable; l'emploi d'une thermobalance permet, en outre, de suivre l'évolution de la phase solide, et de contrôler ainsi que l'état d'équilibre véritable est atteint. Nous suivons scrupuleusement le protocole expérimental décrit dans l'article précédent (<sup>3</sup>). La position relative des deux oxydes entre lesquels s'effectue le transfert d'oxygène est représentée sur la figure 2. L'oxyde I, dont nous suivons l'évolution aura à la fin du transfert la composition limite de la phase  $\gamma$ . L'oxyde II, constitué par un

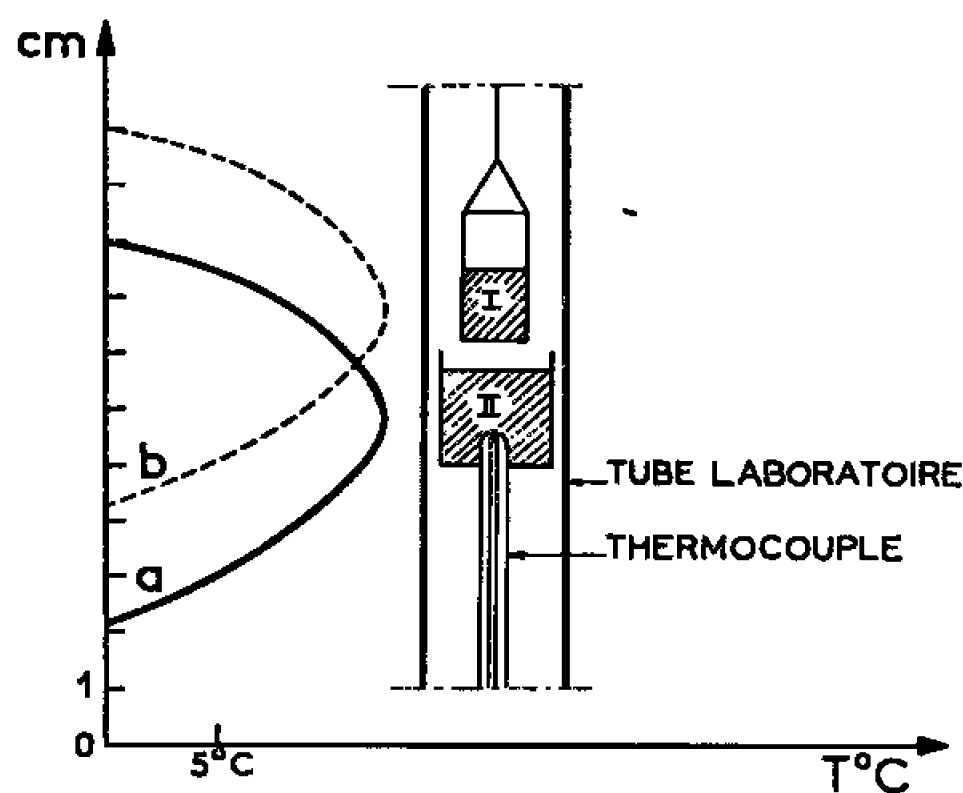


Fig. 2.

mélange de  $\text{WO}_{2,72}$  et de l'un des deux oxydes  $\text{WO}_2$  ou  $\text{WO}_{2,90}$ , suivant la limite cherchée, impose la pression d'oxygène. L'oxyde I est placé dans une nacelle d'alumine recristallisée, recuite à  $1000^\circ\text{C}$ . Nous avons vérifié dans une étude préalable que l'alumine, après une première cuisson, ne subissait plus de variations de poids au cours des différentes opérations du transfert. La nacelle est suspendue au fléau d'une balance Ugine-Eyraud B 60, qui utilisée dans des conditions convenables très strictes (<sup>4</sup>), a une sensibilité telle qu'elle permet de mesurer des variations de poids de l'ordre de  $0,015\text{ mg}$ . En partant de  $1\text{ g}$  d'oxyde, nous pouvons ainsi apprécier des écarts de composition de l'oxyde  $\text{WO}_{2+x}$  correspondant à  $\delta x = 0,0002$ .

*a. Limite inférieure.* — Le gradient de température du four est représenté par la courbe *a* sur la figure 2. L'oxyde de départ I est du  $\text{WO}_3$ ; il est à une température légèrement inférieure à celle de l'oxyde II constitué par  $10\text{ g}$  d'un mélange de  $\text{WO}_{2,72}$  et de  $\text{WO}_2$  de composition globale  $\text{WO}_{2,30}$ . Le  $\text{WO}_3$  sera réduit jusqu'à une composition qui est celle de la limite inférieure de la phase  $\gamma$ . La montée en température est effectuée en présence d'azote sous une pression de  $200\text{ mm}$  de mercure, ce qui évite pratiquement



toute évaporation des oxydes. Lorsque la température de travail est atteinte, nous ajoutons une petite quantité d'un mélange gazeux oxydo-réducteur afin de faciliter la réaction.

Contrairement à ce qui se passe avec les oxydes de fer (<sup>7</sup>), les mélanges CO—CO<sub>2</sub> se sont montrés beaucoup plus favorables que les mélanges H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O; partant de WO<sub>3</sub>, le poids de la nacelle se stabilise en 5 h dans le premier cas ( $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 80$  mm de mercure), alors qu'il en faut plus de 30 en présence de 20 mm de vapeur d'eau. Nous avons donc utilisé les mélanges CO—CO<sub>2</sub>, ce qui présente en outre l'avantage de pouvoir dessécher l'atmosphère de la balance avec du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans tous les cas, nous n'admettons que l'équilibre est atteint, que lorsque le poids de la petite nacelle reste constant durant 24 h à 0,015 mg près. Nous trempions alors les produits en faisant coulisser le four, tout en faisant le vide dans l'enceinte de la thermobalance, de manière à empêcher toute réaction ultérieure entre les oxydes et la phase gazeuse. Nous vérifions que pendant toutes ces opérations, le poids de l'échantillon reste constant. Nous réduisons ensuite l'oxyde à l'état de tungstène métallique par de l'hydrogène purifié par passage sur un catalyseur déoxo, et desséché par passage dans un piège à azote liquide. Nous déterminons aussi le poids d'oxygène dans l'oxyde I de composition limite. Le tungstène est ensuite pesé avec une balance Mettler M 5 enfermée dans une boîte à gants contenant du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous avons multiplié les expériences, de manière à contrôler la reproductibilité des résultats; celle-ci est excellente. Nous obtenons pour la limite inférieure les valeurs de O/W suivantes :

	1000°C.	900°C.
	2,719 6	2,718 9
	2,718 2	2,719 1
	2,719 9	—
	2,720 8	—
Moyenne.....	2,719 6	2,719 0

*b. Limite supérieure.* — Le gradient du four est inversé (en *b* sur la figure 2). La petite nacelle contient du WO<sub>2</sub> et la grande un mélange de WO<sub>2,72</sub> et de WO<sub>2,90</sub> de composition globale WO<sub>2,80</sub>. Les résultats obtenus sont alors pour O/W :

	1000°C.	900°C.
	2,721 7	2,720 1
	2,722 2	2,720 3
	2,722 8	—
	2,723 0	—
Moyenne.....	2,722 4	2,720 2

Nous constatons que ces limites encadrent à 1000°C la valeur O/W = 2,7222 qui correspond à l'oxyde W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>, formule obtenue par Magneli (<sup>8</sup>) pour les oxydes  $\gamma$ , à partir des données cristallographiques, et qu'elles en sont extrêmement voisines à 900°C.



Ces résultats montrent que le domaine d'homogénéité est beaucoup plus étroit que ce qu'on admettait jusqu'alors (*fig. 1*). Nous pouvons même considérer que cet oxyde est pratiquement stœchiométrique aux températures indiquées. Cette conclusion est en effet entièrement confirmée par l'étude des équilibres physicochimiques entre la phase  $\gamma$  et des mélanges gazeux oxydoréducteurs  $\text{CO}-\text{CO}_2$  que nous avons effectuée et dont nous publierons les résultats sous peu. Indiquons simplement que nous avons constaté que si l'on ne prend aucune précaution particulière, on obtient fréquemment des états d'équilibre métastable, que nous avons pu caractériser comme tels, en suivant l'évolution du système avec la thermobalance. Ces points expérimentaux métastables en question, correspondent effectivement à un large domaine d'homogénéité; fort heureusement, nous avons pu élaborer un protocole expérimental qui permet d'atteindre des états d'équilibre véritable. Nous avons alors constaté que le domaine d'homogénéité est pratiquement inexistant.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) O. GLEMSER et H. SAUER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 252, 1943, p. 144.

(<sup>2</sup>) M. P. MOROZOVA et L. L. GUETZKINA, *Vestnik Lenin. Univ.*, 4, 1959, p. 128.

(<sup>3</sup>) F. MARION et M<sup>me</sup> CHOAIN-MAURIN, *Chimie et Industrie*, 88, 1962, p. 483.

(<sup>4</sup>) J. I. GUERASSIMOV et I. A. VASSILIEVA, *J. Chem. Phys.*, 56, 1959, p. 636.

(<sup>5</sup>) P. GERDANIAN et M. DODÉ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 892.

(<sup>6</sup>) P. GERDANIAN et M. DODÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1961, p. 348.

(<sup>7</sup>) F. MARION, *Doc. Metallurg.*, 24, 1955, p. 87.

(<sup>8</sup>) A. MAGNELI, *Aryiv. Kemi.*, 1, 1949, p. 223.

(Laboratoire de Chimie thermodynamique,  
Bâtiment 415, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les très faibles courants électrolytiques.*

Note (\*) de M. CLÉMENT COURTY, présentée par M. Georges Champetier.

En se référant aux précédentes Notes de l'auteur [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], sur la diffusion on peut calculer les très faibles courants électrolytiques.

Considérons un cylindre vertical de section  $S$  dont les bases sont exactement occupées par deux cercles métalliques conducteurs inattaquables. Si l'on remplit le cylindre d'une solution aqueuse contenant un électrolyte  $A_{\nu}C_{\nu'}$  à la concentration  $C$ , puis qu'on utilise les deux plaques comme électrodes du voltamètre ainsi constitué, on pourra, à condition que la différence de potentiel entre anode et cathode ne soit pas nulle, voir apparaître le très faible courant bien connu dans le phénomène de l'électrolyse avant que les ions se déchargent manifestement.

En effet, si la solution est homogène, au voisinage des électrodes il y aura attraction des ions de signe contraire, ce qui entraînera un gradient de concentration  $\partial C/\partial x$ . Mais comme je l'ai montré dans deux précédentes Notes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], un champ électrique de diffusion, que nous appellerons  $E_D$ , apparaîtra, et il faudra, pour que cette attraction ne soit pas contrariée par les autres ions de la solution, que le champ électrique  $E_E$  de signe contraire, créé par la différence de potentiel entre les électrodes, soit, en valeur absolue, au moins égal à  $E_D$ .

Il est facile de voir que si  $\nu e$  et  $\nu' e$  sont les charges des anions et des cations, les forces  $F$  qui agiront sur ces ions seront, en accentuant celles qui concernent les cations et en prenant comme sens positif le sens anode-cathode; à la cathode :

$$F'_c = \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial x} \right) kT + \nu' e E_D + \nu' e E_E;$$

$$F_c = \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial x} \right) kT - \nu e E_D - \nu e E_E;$$

à l'anode :

$$F'_A = - \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial x} \right) kT - \nu' e E_D + \nu' e E_E;$$

$$F_A = - \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial x} \right) kT + \nu e E_D - \nu e E_E;$$

les valeurs  $[(1/C) (\partial C/\partial x) + (1/z) (\partial z/\partial x)] kT$  étant les forces de diffusion vues dans les deux Notes. Ces forces, si  $a$  et  $a'$  sont les rayons des anions et des cations, donneront aux ions des vitesses qu'on obtiendra en les divisant par  $6\pi\eta a$  pour les anions,  $6\pi\eta a'$  pour les cations,  $\eta$  étant le coefficient de viscosité du milieu.



Nous pouvons remplacer les champs de diffusion par leur valeur <sup>(2)</sup> en donnant aux mobilités des ions qui y figurent les valeurs classiques connues. Alors on a

$$E_D = \frac{kT}{\nu' e} \frac{n(a-a')}{na + n'a'} \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} \right).$$

Dès lors, comme les concentrations en anions et cations seront respectivement  $\alpha nC$  et  $\alpha n'C$  les charges qui traverseront par seconde une surface  $S$  égale et parallèle à celle des électrodes, seront, à la cathode :

$$\alpha SC e \left( \frac{F'_c}{6\pi\eta a'} n' \nu' + \frac{F_c}{6\pi\eta a} n \nu \right),$$

à l'anode :

$$\alpha SC e \left( \frac{F'_A}{6\pi\eta a'} n' \nu' + \frac{F_A}{6\pi\eta a} n \nu \right).$$

Il suffit de remplacer ces forces par leur valeur en remarquant qu'en valeur absolue  $n\nu = n'\nu'$  pour trouver les courants dans les régions de l'anode  $I_A$  et de la cathode  $I_c$ , soit :

$$I_A = \frac{\alpha SC en' \nu'}{6\pi\eta aa'} \left[ - \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} \right) kT \left( (a+a') + \frac{1}{\nu' e} \frac{n(a-a')}{na + n'a'} \right) + E_E \nu' e \frac{na + n'a'}{n} \right],$$

$$I_c = \frac{\alpha SC en' \nu'}{6\pi\eta aa'} \left[ \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} \right) kT \left( a+a' + \frac{1}{\nu' e} \frac{n(a-a')}{na + n'a'} \right) + E_E \nu' e \frac{na + n'a'}{n} \right].$$

Mais, avec le sens positif que nous avons défini pour les  $x$ , l'expression  $[(1/C) (\partial C/\partial x) + (1/a) (\partial a/\partial x)]$  est négative près de la cathode et, au contraire, positive près de l'anode. Il en résulte une valeur unique au voisinage des deux électrodes :

$$I = \frac{\alpha SC (n' \nu' e)}{6\pi\eta aa'} \left[ E_E \nu' e \frac{na + n'a'}{n} - kT \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} \right) \left( a+a' + \frac{n}{\nu' e} \frac{a-a'}{na + n'a'} \right) \right].$$

Supposons que  $E_E$  soit égal à  $E_D$ , ce qui revient à dire que la diffusion se fera sans respecter la neutralité du milieu, un courant de diffusion passera avec comme valeur :

$$I = - \frac{\alpha SC (n' \nu' e)}{6\pi\eta aa'} kT (a+a') \left( \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} \right),$$

mais il sera très difficile de maintenir  $E_E$  à cette valeur d'équilibre. Pratiquement, ce courant n'apparaîtra que dès que  $E_E$  sera en valeur absolue légèrement supérieure à  $E_D$  et il croîtra en même temps que  $E_D$ . C'est pourquoi avant que l'électrolyse ne se manifeste *de visu* un très faible courant croissant très légèrement avec  $E_E$ , c'est-à-dire avec la différence de potentiel entre les électrodes, passera.

L'étude de ce courant résiduel présente, du point de vue théorique et expérimental, un intérêt certain car il dépend de la surface des électrodes, de la concentration, de la température, de la nature de l'électrolyte et,



en particulier, de la dimension des ions, de la nature du solvant, en raison de la viscosité, du coefficient de dissociation  $\alpha$  à la concentration donnée.

Au départ, nous avons supposé que les ions étaient attirés par les électrodes selon leur signe. C'est cette attraction initiale qui a créé le gradient de concentration. Il est bien connu que l'étude du courant, quand l'électrolyse est nettement établie, nécessite une étude assez ardue de la cinétique de diffusion et de la cinétique de décharge des ions. Tel n'était pas le cas ici où nous étions très près de la réversibilité, impossible à respecter dès que le courant passe.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 46.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 517.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Chaire de Chimie physique,  
45, rue du 11 novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)



ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une électrode à hydrogène anionique.* Note (\*) de MM. ARNOST BERGSTEIN, JEAN BESSON et JEAN SPITZ, transmise par M. Louis Néel.

La demi-chaine électrochimique acier inoxydable  $[H_2] | LiH$  solide fonctionne entre 200 et 630°C comme électrode à hydrogène anionique. L'emploi d'une telle électrode semble donc susceptible de permettre une détermination électrochimique des fonctions thermodynamiques de certains hydrures métalliques.

L'étude des propriétés thermodynamiques de certains hydrures métalliques et notamment de l'hydrure  $UH_3$  <sup>(1)</sup> où l'hydrogène figure sous forme d'anions  $H^-$ , nous a conduit à envisager la possibilité de déterminer ces propriétés par une méthode électrochimique.

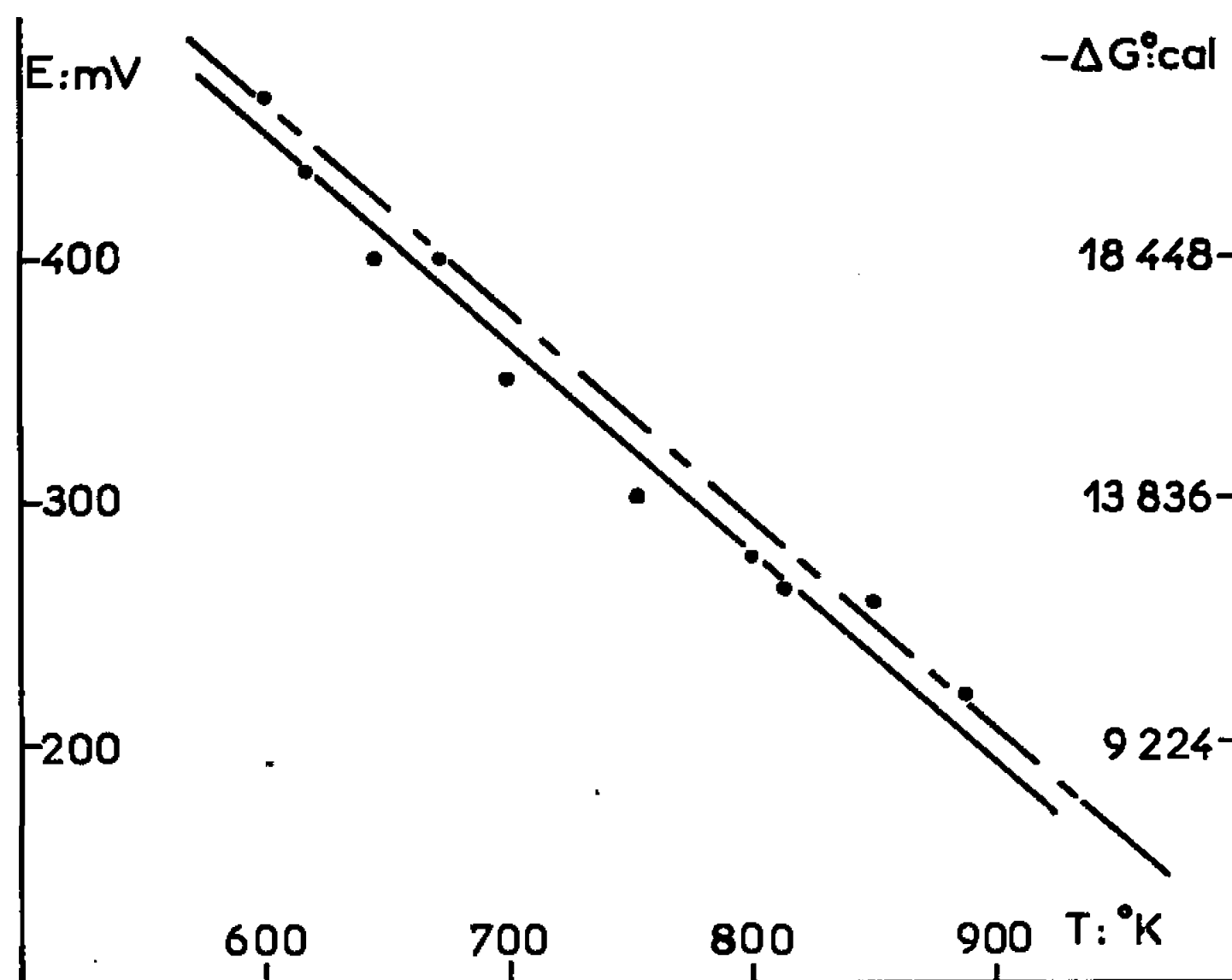
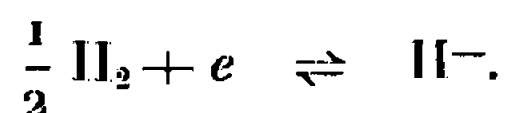


Fig. 1.

Pour de telles déterminations, il est indispensable de disposer d'une électrode à hydrogène anionique, c'est-à-dire fondée sur la réaction



La présente Note décrit la réalisation matérielle d'une telle électrode et donne les premiers résultats concernant ses propriétés.

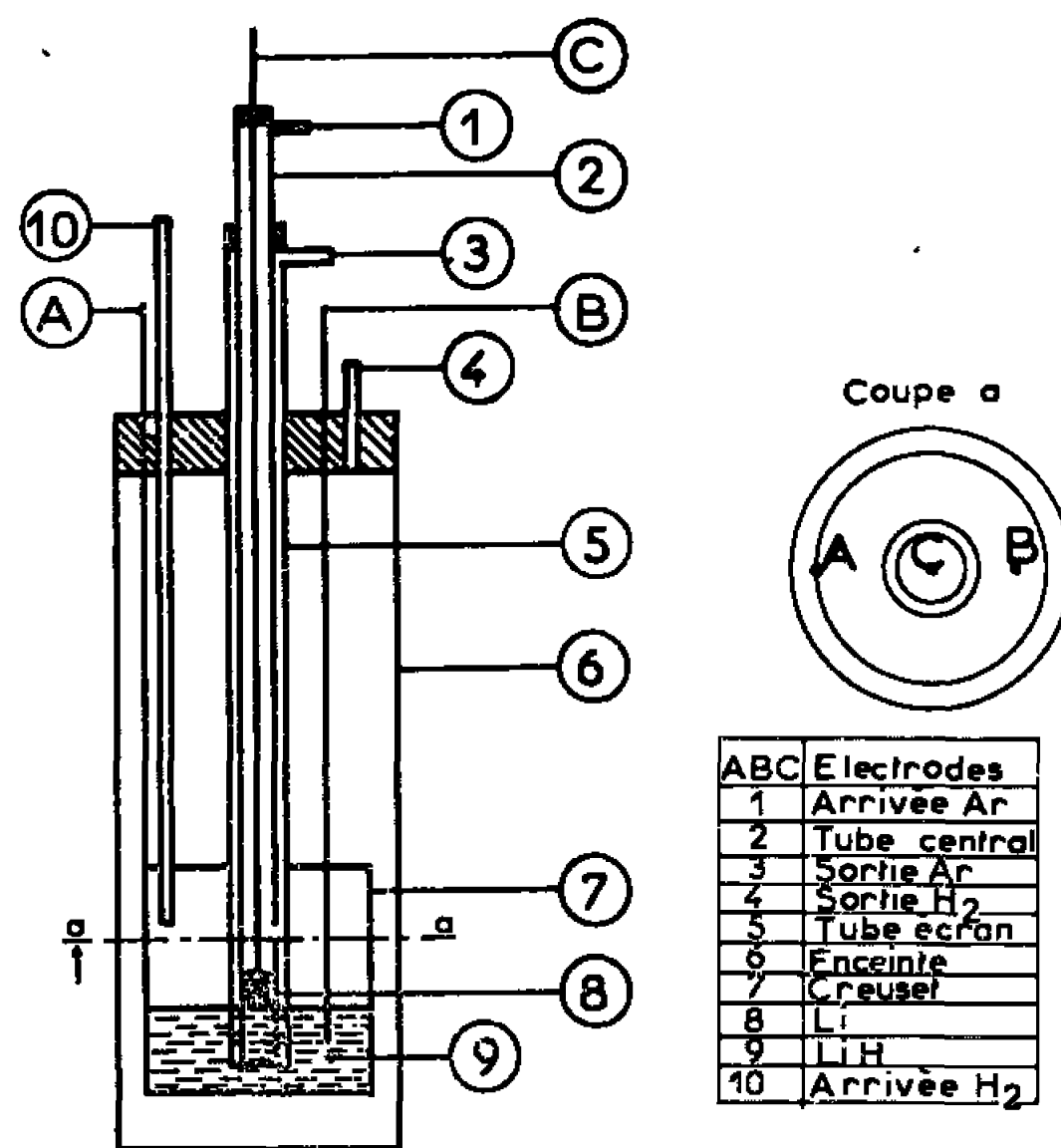
L'électrolyte utilisé est l'hydrure de lithium  $LiH$  dont on connaît depuis longtemps la structure ionique <sup>(2)</sup> et dont la pression de dissociation n'atteint 1 atm qu'à 850°C.

Il pourrait sembler normal d'utiliser cet hydrure liquide (F 690°C) ou dissous dans un bain de sel, comme viennent de le faire Johnson, Heinrich



et Crouthamel (<sup>3</sup>), mais à ces températures, les pressions de dissociation des hydrures métalliques qu'on se propose d'étudier sont souvent très élevées. D'autre part, la manipulation d'hydrure de lithium liquide ne va pas sans difficultés. Enfin, la solubilité réciproque du lithium et de son hydrure fondu paraît susceptible de perturber les résultats en modifiant la conductivité du bain et l'activité des espèces réagissantes au voisinage de l'électrode.

Pour toutes ces raisons, nous avons utilisé l'électrolyte à l'état solide, état dans lequel il conserve une conductivité importante de nature exclusivement ionique.



Cellule de Mesure

Fig. 2.

Nous avons donc étudié la chaîne

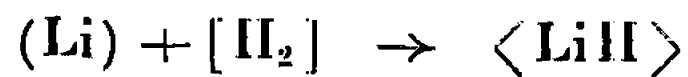


à des températures comprises entre 200 et 630°C. La cellule utilisée est représentée sur la figure 1. Le creuset et les amenées de courant sont en acier inoxydable. L'hydrure de lithium est très pur, l'analyse spectrographique n'y décelant que des traces de cuivre et de nickel. Avant chaque série de mesures, il est fondu en atmosphère d'hydrogène vers 700°C puis refroidi lentement jusqu'à solidification. Le produit ainsi obtenu a un point de fusion compris entre 688 et 692°C.

La figure 2 représente la variation de la f. é. m. de la chaîne en fonction de la température, le pôle positif étant l'hydrogène. Malgré une dispersion assez notable des points expérimentaux, cette variation est bien linéaire.



La droite  $\Delta G = f(T)$  déduite des mesures calorimétriques <sup>(4)</sup> d'enthalpie libre de la réaction de pile



a été tracée sur la même figure en traits interrompus.

Compte tenu de l'erreur importante ( $\pm 2\,000$  cal) dont sont entachées les valeurs calorimétriques, la coïncidence est satisfaisante. On peut en conclure que le pôle positif de la chaîne étudiée est bien une électrode à hydrogène anionique. On peut affirmer en outre que, si elle existe, la

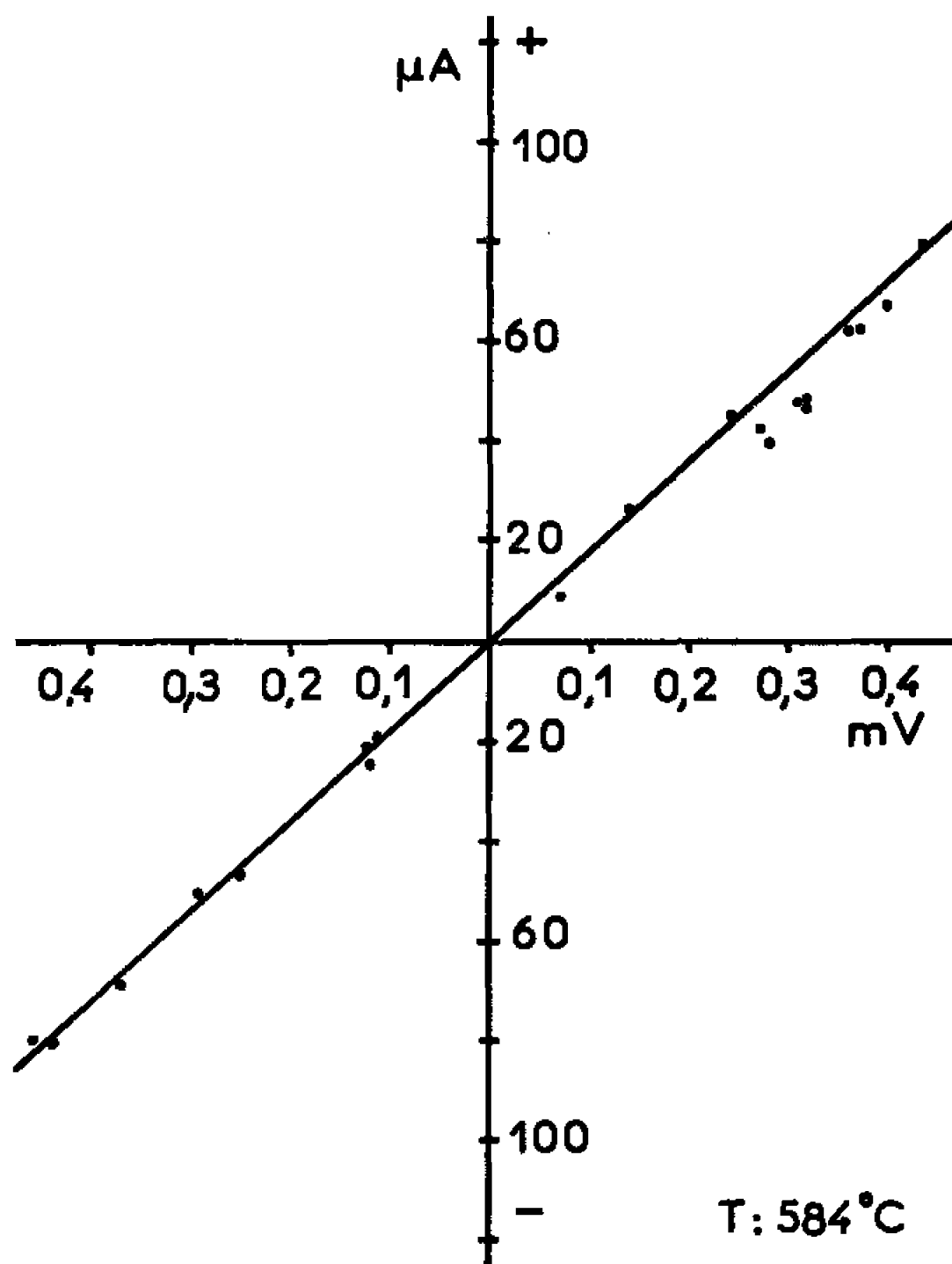


Fig. 3.

part de conduction électronique de l'hydruure de lithium est inférieure à l'erreur relative admise pour les mesures calorimétriques.

La réversibilité d'une telle électrode a été étudiée en réalisant dans une cellule du type de la figure 1, la chaîne



et en faisant passer un courant  $I$  entre les électrodes B et C, tandis qu'on mesure la différence de potentiel entre l'électrode B et l'électrode A (creuset) prise comme électrode de référence.

La figure 3 indique la variation de cette différence de potentiel en fonction du courant  $I$ . Bien que celle-ci inclue certainement une part de chute chimique difficilement estimable, la petitesse des valeurs mesurées et surtout la vitesse de retour à l'équilibre après coupure du courant  $I$



montrent que l'électrode en fonctionnement ne subit pas de modifications et que les réactions d'électrodes doivent être rapides.

*En résumé*, l'électrode acier inoxydable  $[H_2] (1 \text{ atm}) | \langle LiH \rangle$  fonctionne bien comme électrode à hydrogène anionique entre 200 et 630°C. Cette électrode est suffisamment réversible et son emploi semble donc pouvoir permettre les mesures thermodynamiques envisagées plus haut.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) J. CHEVALLIER, *Thèse*, Grenoble, 1965.

(<sup>2</sup>) K. MOERS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 113, 1920, p. 179; K. PETERS, *Ibid.*, 131, 1923, p. 140.

(<sup>3</sup>) C. E. JOHNSON, R. R. HEINRICH et C. E. CROUTHAMEL, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 242.

(<sup>4</sup>) J. H. F. JEFFES et H. MC KERREL, *J. Iron Steel Inst.*, 202, 1964, p. 666.

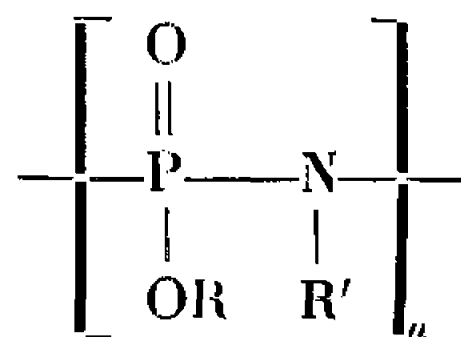
(Centre d'Études nucléaires, B. P. n° 269, Grenoble, Isère,  
et Institut de Physique du Solide de l'Académie des Sciences, Prague.)



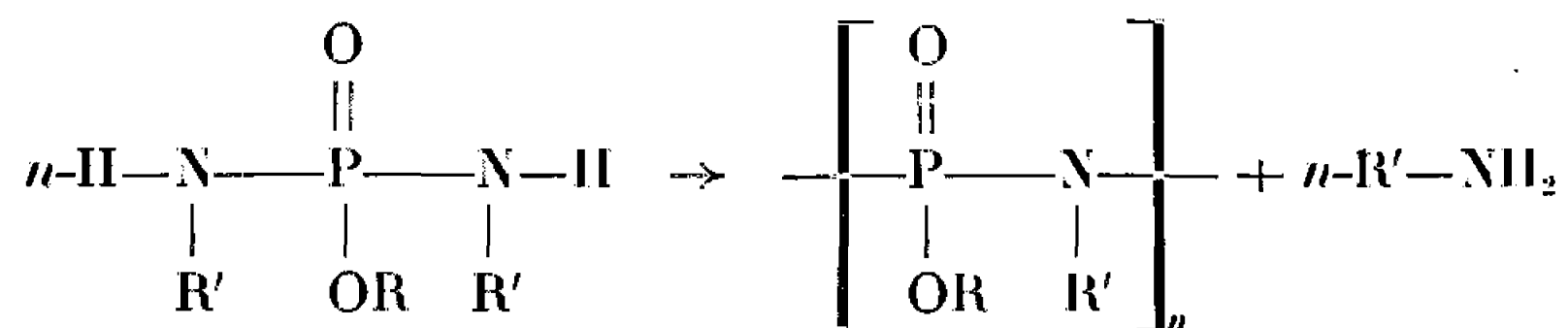
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polycondensation thermique des phénoxyphosphodiamides.* Note (\*) de M<sup>me</sup> PAULE MARCUS, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation thermique des phénoxyphosphodiamides conduit, à pression ordinaire, à des produits tridimensionnels. Si la réaction est menée sous vide, il est possible d'obtenir des polycondensats linéaires, de structure assez complexe, présentant trois motifs résultant de la polycondensation, de l'hydrolyse et de l'aminolyse des groupements  $\text{P—O—C}_6\text{H}_5$ .

Nous avons étudié les conditions de polycondensation thermique des phénoxyphosphodiamides, dans l'intention de préparer des polymères du type :



par la réaction



R étant un radical aryle, R' un radical alkyle, la synthèse des monomères nécessite préalablement la préparation du dichlorure de phényl phosphoryle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP(O)Cl}_2$  obtenu selon la technique de Jacobsen (1) par action du phénol sur l'oxychlorure de phosphore  $\text{P(O)Cl}_3$ .

Les phénoxyphosphodiamides sont alors obtenues par action du dichlorure de phénylphosphoryle sur l'ammoniac liquide et les amines aliphatiques.

Nous avons été amenées à préparer :

— la phénoxyphosphodiamide (2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O—P(O)(NH}_2)_2$ , produit cristallin blanc, F 183°C;

— le diméthyl N-N'-phénoxyphosphodiamide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O—P(O)(NHCH}_3)_2$ , produit cristallin blanc, F 103°C;

— le diéthyl N-N'-phénoxyphosphodiamide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O—P(O)(NHC}_2\text{H}_5)_2$ , produit légèrement visqueux incolore, É, 150°C.

*Polycondensation à pression ordinaire.* — Nous avons effectué la polycondensation thermique des phénoxyphosphodiamides, et obtenu les résultats suivants :

— à des températures inférieures à 150°C, aucune réaction ne se produit, on retrouve les monomères de départ;

— à des températures variant entre 150 et 300° et des temps de chauffage de 1 à 26 h, nous n'avons pu isoler que des produits insolubles dans les solvants organiques, probablement tridimensionnels.

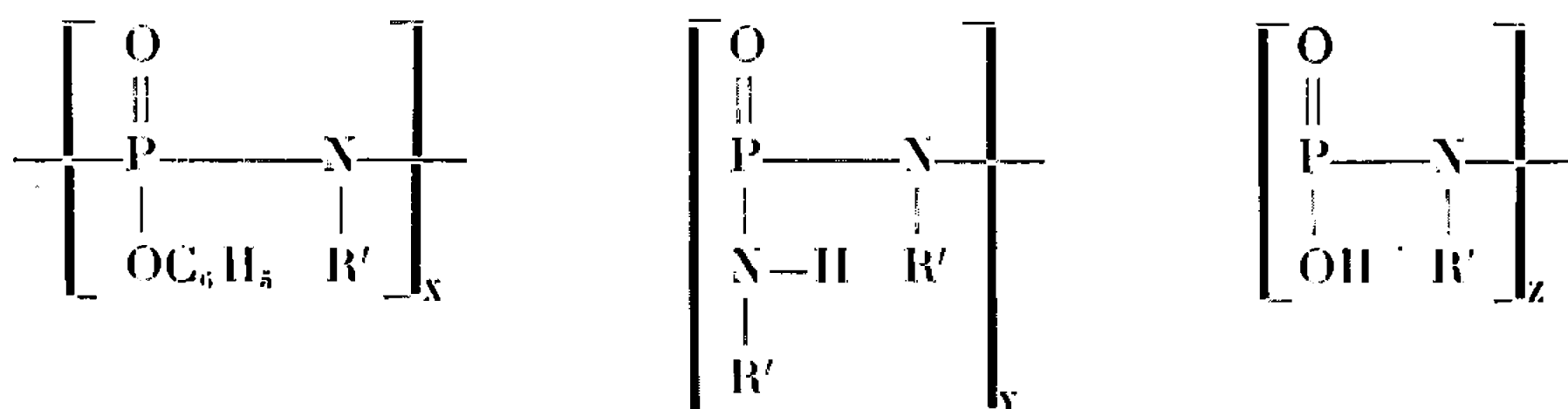


Pour éviter la formation de produits tridimensionnels, nous avons réalisé la polycondensation sous pression réduite.

*Polycondensation sous pression réduite.* — Nous avons travaillé sous pression réduite (1 mm de mercure) sous courant d'azote, en chauffant 10 h à 300°C. Les produits obtenus sont ici solubles dans plusieurs solvants. Ils ont été purifiés par mise en solution et reprecipitation dans divers solvants.

La présence de phénol, en fin de réaction, mise en évidence en plus de celle de l'amine, laisse penser que la liaison  $P-O-C_6H_5$  est rompue par l'amine présente dans le milieu réactionnel, ainsi que par hydrolyse, au moment de la polycondensation. Nous avons, de ce fait, étudié de plus près la réaction d'aminolyse, en faisant réagir une amine (méthyl- ou éthylamine) sur le triphénylphosphate  $(C_6H_5O)_3-P(O)$ . La réaction s'effectue en masse par simple chauffage, au reflux de l'amine, à 100°, pendant 5 h. Nous avons isolé les dérivés diphénoxyphosphoramides respectifs.

Compte tenu des hypothèses précédemment énoncées, nous avons pu envisager la structure des polycondensats. Ils présentent trois motifs, résultant de la polycondensation, de l'aminolyse et de l'hydrolyse de la liaison  $P-O-C_6H_5$ , soit



X, Y, Z, variables selon les polymères.

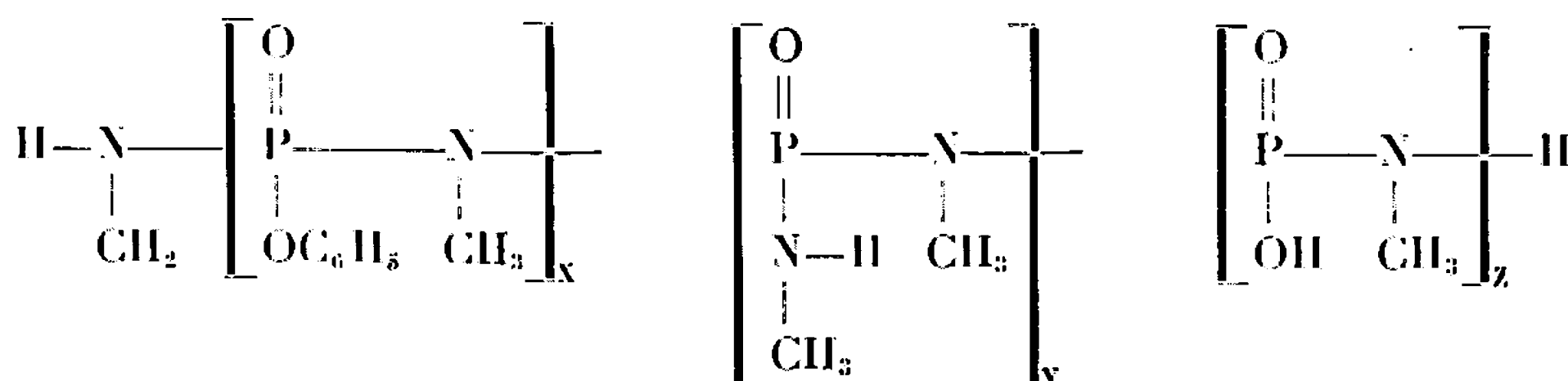
Les masses moléculaires ont été mesurées par distillation isopiétique.

A partir du N-N'-diméthylphénoxyphosphodiamide, nous avons obtenu un polymère, ayant l'aspect d'une poudre blanche, soluble dans le chloroforme, l'alcool, le méthanol, insoluble dans l'éther, le benzène, l'hexane, l'acétone, l'éther de pétrole.

L'analyse élémentaire est la suivante :

C.....	36,46 %	N.....	13,66 %
H.....	5,23 »	P.....	22,13 »

La masse moléculaire mesurée dans le chloroforme est de 2 600, ce qui nous permet d'envisager la structure suivante :





avec  $X = 9$ ,  $Y = 6$  et  $Z = 5$ , pour laquelle nous avons pu calculer la composition :

C.....	36,62 %	N.....	13,88 %
H.....	5,26 »	P.....	23,64 »

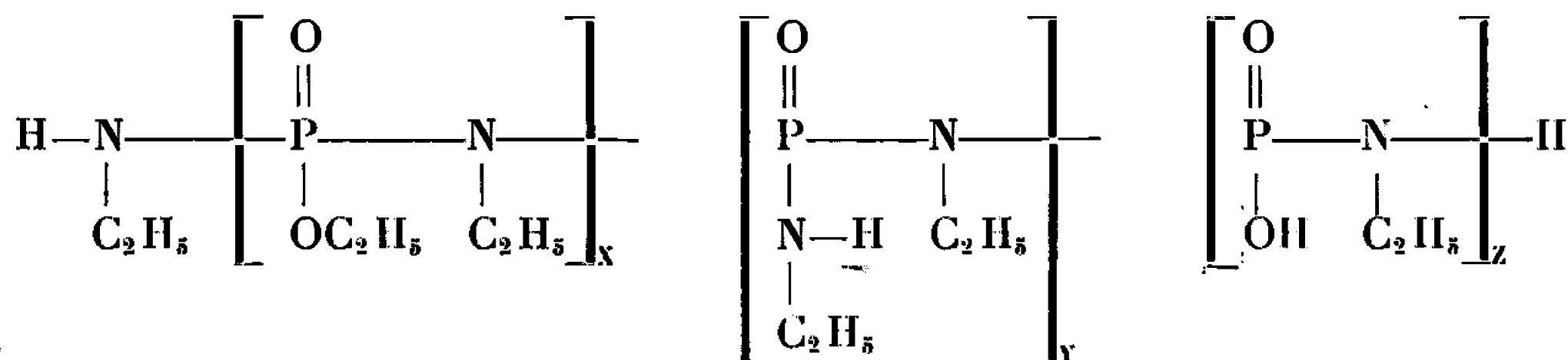
et la masse moléculaire  $M = 2\,667$  pour 20 motifs.

A partir du N-N'-diethylphénoxyphosphodiamide, nous avons obtenu un polymère présentant les mêmes caractéristiques que le précédent.

L'analyse élémentaire est la suivante :

C.....	36,71 %	N.....	13,26 %
H.....	5,43 »	P.....	21,55 »

La masse moléculaire mesurée dans le chloroforme est de 2 200, ce qui donne quant à sa structure :



avec  $X = 5$ ,  $Y = 6$  et  $Z = 9$ , pour laquelle nous avons pu calculer la composition suivante :

C.....	36,68 %	N.....	13,57 %
H.....	6,33 »	P.....	23,11 »

et la masse moléculaire 2 289 pour 20 motifs.

Signalons :

— qu'au cours de la purification des deux polymères par mise en solution dans le chloroforme et réprécipitation dans l'éther anhydre, on isole deux fractions respectivement insolubles dans le chloroforme, de même structure que les polymères obtenus, de masse moléculaire plus faible, le taux d'hydrolyse plus élevé laisse penser à une dégradation au cours de la purification;

— la difficulté des dosages de phosphore explique certains résultats d'analyse différant de la théorie.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) JACOBSEN, *Ber.*, 8, 1875, p. 1519.

(<sup>2</sup>) STOKES, *Ann. Chem.*, 15, 1893, p. 198.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,  
rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyde de sodium et le système binaire : oxyde-hydroxyde de sodium*. Note (\*) de MM. **ROGER BOUAZIZ**, **GÉRARD PAPIN** et **ANTOINE-PIERRE ROLLET**, transmise par M. Paul Pascal.

La fusion de l'oxyde de sodium n'a pas été observée jusqu'ici. Un produit très pur montre un point de fusion à  $1127^{\circ}$  (valeur corrigée :  $1132 \pm 4^{\circ}$ ). Deux transformations réversibles se manifestent à  $750$  et  $970^{\circ}$ ; la seconde a été confondue avec la fusion par plusieurs auteurs. Le système oxyde-hydroxyde de sodium présente une eutexie à  $309^{\circ}$  avec la composition pondérale 13,0 % d'oxyde.

Une étude du système binaire oxyde-hydroxyde de sodium a été récemment publiée par Rolin et Recapet (<sup>1</sup>). La teneur pondérale en oxyde des mélanges examinés n'a pas dépassé 30 %. Les auteurs ont mentionné une eutexie à  $290^{\circ}$  pour une composition de 21 % en poids de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Parmi les autres systèmes qui renferment l'oxyde de sodium, les régions riches en oxyde ont presque toujours été délaissées. La raison se trouve

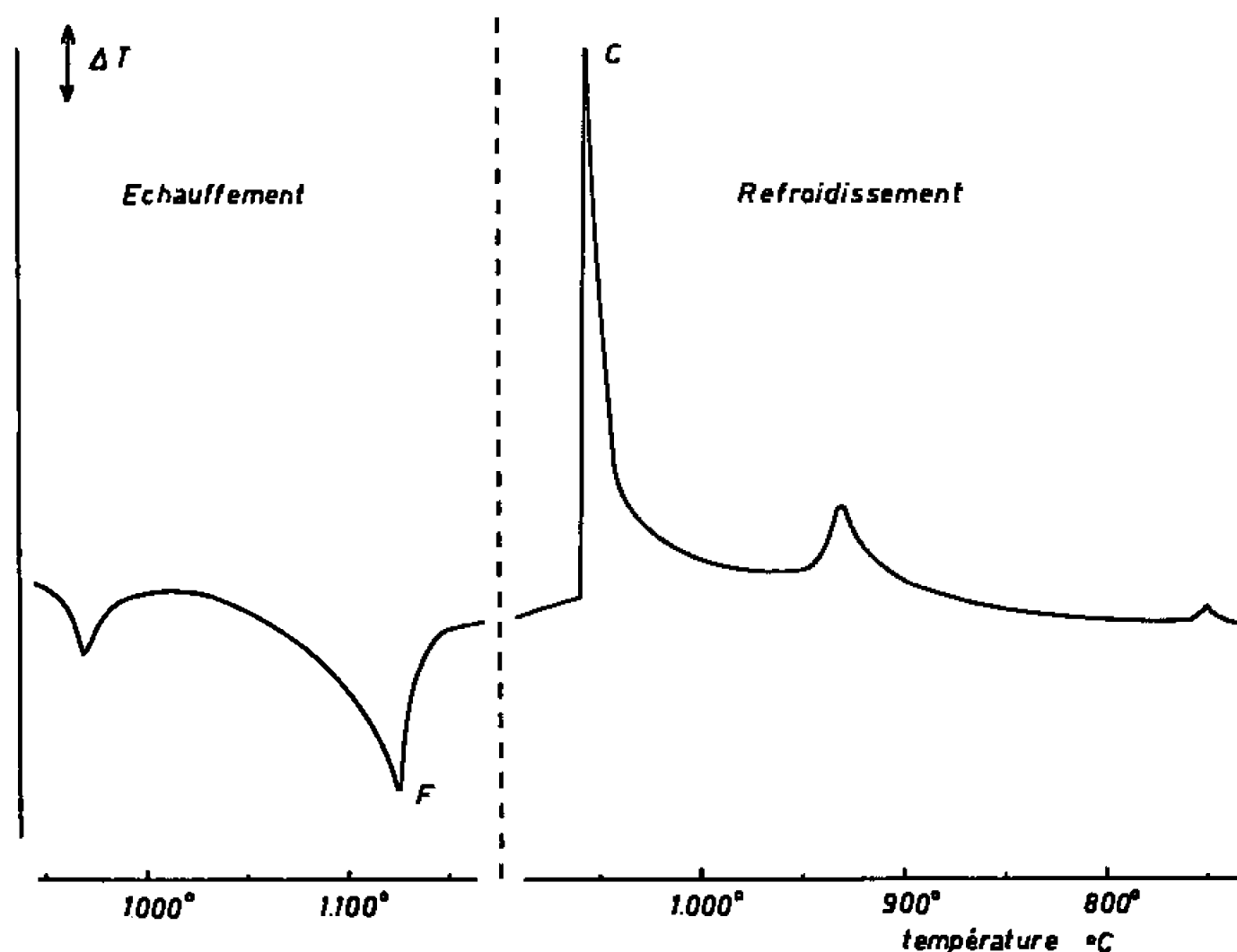
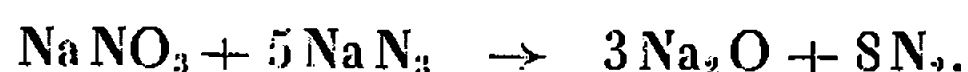


Fig. 1.

dans l'extrême agressivité, aux températures élevées, des oxydes alcalins. En effet, les métaux précieux ou les alliages spéciaux sont attaqués au voisinage de  $1000^{\circ}$  [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Il en est de même des oxydes réfractaires frittés ou taillés dans un cristal ( $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.). Le platine résiste mieux que les autres métaux dans la mesure où l'oxyde de sodium est exempt de peroxyde. Ce dernier corps, avec l'hydroxyde, le carbonate et le métal sodium constitue l'impureté de l'oxyde de sodium commercial qui dépasse rarement 90 % en  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Un oxyde très pur a été préparé à l'aide de la réaction préconisée par Zintl et Baumach (<sup>4</sup>) :





L'avantage de cette préparation réside dans la grande pureté des produits de départ. De plus, la réaction, s'accomplissant dans le vide, met l'oxyde obtenu à l'abri de l'humidité, du gaz carbonique et de l'oxygène, ce dernier gaz risquant de peroxyder le produit. Cependant le caractère explosif de l'azoture impose des précautions, notamment une limitation de la masse mise en œuvre et une protection des installations par un tube canon en acier.

Un creuset de nickel, protégé par une brasque d'azoture, renferme 1,30 g d'azoture et 0,22 g de nitrate de sodium. La température est maintenue à 308° pendant 10 h et le vide est entretenu par pompage. La réaction demande souvent 3 h pour se déclencher. Quand elle est terminée, le

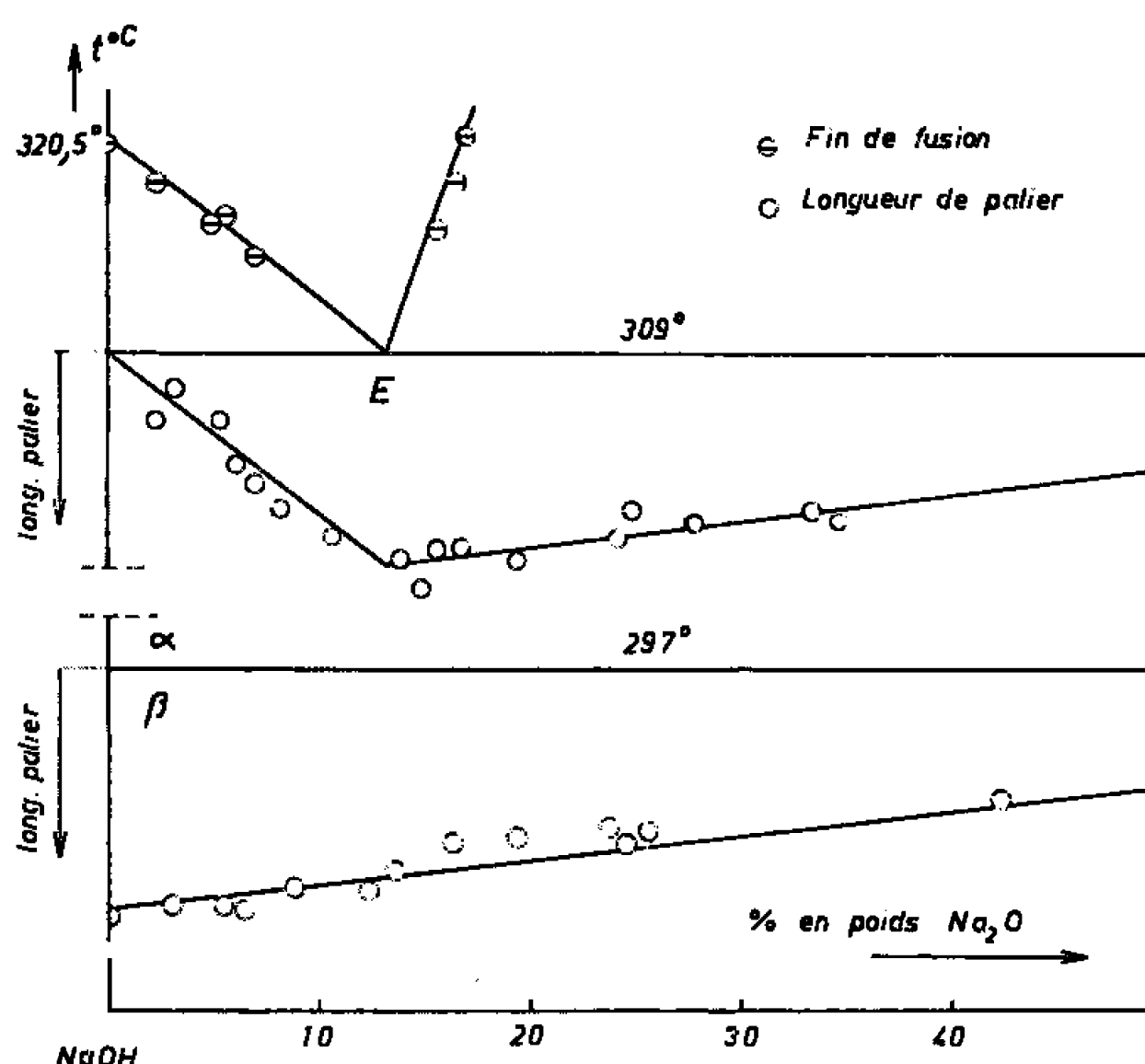


Fig. 2.

sodium libéré par la décomposition de l'azoture en excès, est distillé sous vide vers 500°. L'ouverture du tube et la manipulation de l'oxyde (environ 0,5 g) sont réalisées dans une boîte à gants. La pureté du produit, contrôlée par analyse volumétrique et par analyse gazométrique dans le vide (3) (action de l'eau puis de l'acide sulfurique) est voisine de 100 %.

L'oxyde ainsi obtenu a été soumis à l'analyse thermique différentielle dans une atmosphère inerte rigoureusement exempte d'humidité, de gaz carbonique et d'oxygène. Un creuset de platine usiné dans un cylindre plein renferme 0,1 g de produit. Un autre creuset identique porte le témoin (kaolin calciné).

Les courbes d'analyse thermique obtenues à l'échauffement et au refroidissement montrent (fig. 1) trois phénomènes thermiques situés respectivement à 750, 970 et 1127°C. Le premier accident (750°) ne se voit sur les courbes d'échauffement qu'après fusion de l'oxyde; il est de faible amplitude, mais est très net et se manifeste toujours à la même tempé-



rature ( $\pm 2^\circ$ ). Le second phénomène est beaucoup plus important, et si à l'échauffement il apparaît régulièrement à  $970^\circ$ , au refroidissement il montre par contre un retard variable compris entre  $25$  et  $40^\circ$ . Le dernier phénomène (quatre fois plus important que le précédent) est la fusion. Au refroidissement la cristallisation s'accompagne d'une forte recalescence. Cette température de fusion ( $1127^\circ$ ) a été repérée en utilisant le point de fusion de l'or ( $1063,0^\circ\text{C}$ ).

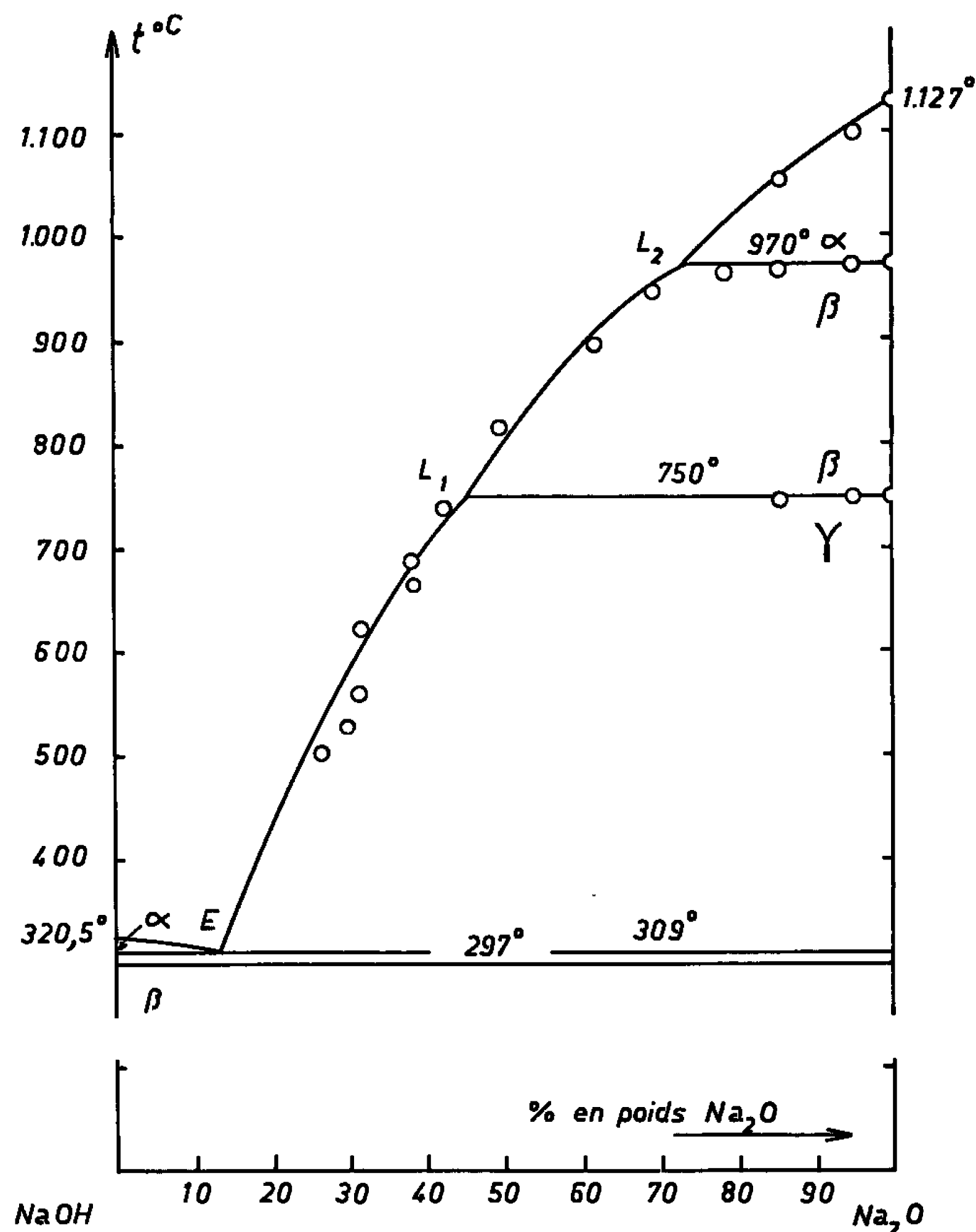


Fig. 3.

Ainsi l'oxyde de sodium existe sous la forme de trois variétés. La forme  $\gamma$ , stable en dessous de  $750^\circ$ , est celle qui est décrite avec une structure antifluorine. La transformation de  $970^\circ$  met en œuvre une chaleur importante. Il s'ensuit que ce phénomène a été observé par Kohlmeyer [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] et par Brewer et Margrave (<sup>6</sup>) qui ont cru à une fusion vers  $920^\circ$ .

L'oxyde, après passage dans l'analyseur thermique montre la présence d'un peu de peroxyde qui s'est formé au cours de la fusion par une légère dissociation avec libération de métal. Les dosages indiquent une teneur en peroxyde voisine en général de 2 %. L'exploitation de la branche de



liquidus du système binaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaOH}$ , étudié plus loin, permet d'évaluer à 2,6 ou 2,9°C l'abaissement cryométrique que donnerait l'ion peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$  pour la teneur pondérale de 1 % en peroxyde de sodium. En admettant la présence de 2 % de cette impureté au moment de la première fusion, on est alors conduit à relever la température observée et à proposer pour le point de fusion de l'oxyde pur :  $1132 \pm 4^\circ\text{C}$ .

Afin de recouper ces résultats et aussi pour connaître l'allure d'une branche de liquidus concernant la phase solide oxyde de sodium, le système binaire  $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}$  a été étudié de façon détaillée. Les régions riches en hydroxyde (jusqu'à  $\text{Na}_2\text{O} = 45\%$ ) ont été explorées dans un tube d'argent (contenance : 20 g) muni d'un agitateur de même métal. L'examen des régions riches en oxyde s'est poursuivi par analyse thermique différentielle en creuset de platine, sur une masse d'échantillon de 0,5 g préalablement homogénéisée en composition.

Les résultats sont représentés par les figures 2 et 3. L'étude calorimétrique des invariants a permis de préciser la position de l'eutexie (fig. 2). Les points caractéristiques du diagramme sont indiqués dans le tableau suivant :

Composition pondérale $\text{Na}_2\text{O}$ %.	Température (°).	Phases solides.	Observations.
0.....	297	$\text{NaOH}\beta + \text{NaOH}\alpha$	Transformation
0.....	320,5	$\text{NaOH}\alpha$	Fusion
$13,0 \pm 0,5$ .....	309	$\text{NaOH}\beta + \text{Na}_2\text{O}\gamma$	Eutexie E
45,0.....	750	$\text{Na}_2\text{O}\gamma + \text{Na}_2\text{O}\beta$	Transition $L_1$
74,0.....	970	$\text{Na}_2\text{O}\beta + \text{Na}_2\text{O}\beta$	" $L_2$
100.....	1132	$\text{Na}_2\text{O}\alpha$	Fusion

L'examen du tracé du liquidus de ce système permet d'évaluer la chaleur de fusion de l'oxyde qui semble comprise entre 10,8 et 12,0 kcal/mol. La chaleur de la transformation 970° est 4 fois plus petite, et l'autre (750°) de 25 à 30 fois.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(1) ROLIN et RECAPET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2110.

(2) BUNZEL et KOHLMAYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 254, 1947, p. 1.

(3) KOHLMAYER et LOIRKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 54.

(4) ZINTL et BAUMBACH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 13, 1931, p. 88.

(5) ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 146.

(6) BREWER et MARGRAVE, *U. S. Atom. En. Comm. Nat. Se. Found*, Washington, 1952, UCRL-1864, p. 2.

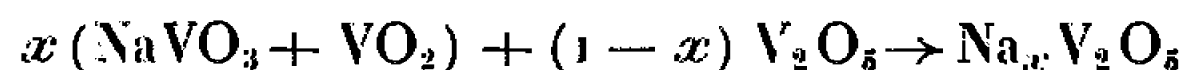
(Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Faculté des Sciences,  
Bâtiment F, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>  
et Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences de Rouen,  
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du composé*  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Note (\*) de MM. JEAN GALY, ANDRÉ CASALOT, MICHEL POUCHARD et PAUL HAGENMULLER, transmise par M. Paul Pascal.

La structure de la phase limite de la famille de bronzes oxygénés de vanadium  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\alpha'$ , qui correspond à  $x=1$  a été déterminée sur monocristal. La symétrie est orthorhombique, le groupe d'espace  $C_{2v}^1$ ,  $P 2_1mn$  et les paramètres :  $a = 11,329 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,612 \text{ \AA}$  et  $c = 4,791 \text{ \AA}$ . Le réseau est constitué de chaînes  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$  groupées deux par deux parallèlement à l'axe  $Oy$  et formant des feuillets parallèles au plan  $xOy$ ; les atomes de sodium s'insèrent entre les feuillets. Les auteurs comparent les structures de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  et de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

P. Hagenmuller et coll. (1) ont montré que l'action à  $590^\circ\text{C}$  de l'anhydride vanadique  $\text{V}_2\text{O}_5$  sur un mélange équimoléculaire de métavanadate de sodium  $\text{NaVO}_3$  et d'oxyde  $\text{VO}_2$  menait à des phases de type « bronze », de formule  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Na}_x\text{V}_{2-x}^{3+}\text{V}_x^{4+}\text{O}_5$ , contenant simultanément le vanadium aux degrés d'oxydation 4 et 5 :



Pour  $0 < x \leq 0,02$  la phase  $\alpha$  obtenue est une solution solide d'ions sodium dans la maille de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Pour  $0,22 \leq x \leq 0,40$  la phase  $\beta$  est celle dont la structure a été déterminée par A. D. Wadsley pour la composition  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  (2). Une phase monoclinique  $\beta'$  correspond à  $0,65 \leq x \leq 0,69$ . Une phase orthorhombique  $\alpha'$  caractérise le domaine  $0,70 \leq x \leq 1$ .

Nous avons entrepris l'étude structurale de cette phase  $\alpha'$  pour  $x=1$  après fusion à  $700^\circ\text{C}$  et isolement d'un prisme monocristallin de  $1,5 \text{ mm}$  de long et de  $0,01 \text{ mm}^2$  environ de section. Le rayonnement utilisé correspond à la raie  $K\alpha$  du cuivre.

Le tableau I groupe les résultats obtenus pour  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  et les confronte à ceux de H. Bachmann, F. Ahmed et W. Barnes pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  (3).

TABLEAU I.

	$\text{NaV}_2\text{O}_5\alpha'$	$\text{V}_2\text{O}_5$
Paramètres.....	$\left\{ \begin{array}{l} a = 11,329 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b = 3,612 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ c = 4,791 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} a = 11,510 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ b = 3,563 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c = 4,369 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{array} \right.$
Groupe spatial.....	$C_{2v}^1, P 2_1mn$	$D_{2h}^{13}, P m m n$
Densité mesurée.....	$3,42 \pm 0,02$	$3,38 \pm 0,02$
Densité calculée.....	3,48	3,40
Z.....	2	2

Les données cristallographiques ont été déterminées sur rétigrammes Rimsky et les paramètres affinés par la technique du cristal oscillant. Les mesures d'intensité ont été corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation.



Les règles d'extinction permettent d'envisager deux groupes d'espace :  $D_{2h}^{13}$ ,  $P m m n$ , celui de  $V_2O_5$ , ou  $C_{2v}^7$ ,  $P 2_1 m n$ .

Les paramètres sont proches de ceux de  $V_2O_5$ . La projection de la fonction de Patterson suivant (010) réalisée au photosommateur de von Eller s'est avérée semblable à son homologue pour  $V_2O_5$ . Mais les calculs de facteurs de structure effectués dans l'hypothèse d'une isotypie avec  $V_2O_5$  pour les 56 réflexions possibles  $h0l$  ne permettent pas d'abaisser le coefficient de reliabilité en dessous de la valeur  $R = 0,38$ . Les calculs ont donc été repris pour le groupe  $C_{2v}^7$ , en supposant que les divers atomes possèdent également la coordonnée réduite  $y = 0$ .

$R$  prenant alors la valeur 0,29 nous avons entrepris plusieurs cycles d'affinement sur ordinateur I.B.M. 1620 par approximation diagonale avec le groupe plan  $p1g$ . Le coefficient de reliabilité descend alors pour

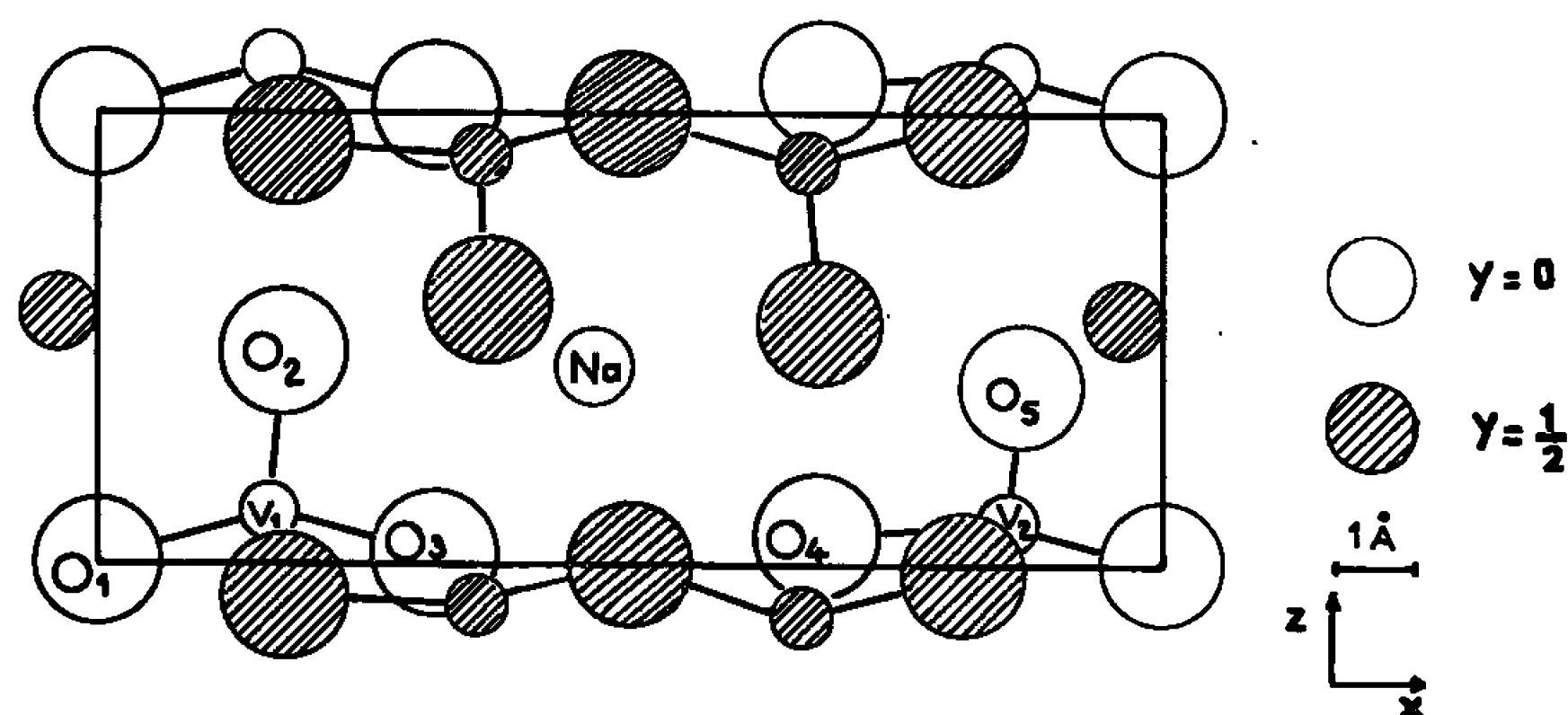


Fig. 1.

les taches  $h0l$  à la valeur  $R = 0,148$ . Le facteur d'agitation thermique moyen est  $B = 0,4 \text{ \AA}^2$ .

La valeur du facteur de reliabilité  $R = 0,178$  pour les 106 taches observées dans les plans  $h0l$ ,  $h1l$  et  $h2l$  justifie les coordonnées réduites rassemblées au tableau II.

TABLEAU II.

Atomes.	$x$ .	$y$ .	$z$ .
$V_1$ .....	0,161 4	0	0,119 0
$V_2$ .....	0,853 7	0	0,094 5
$O_1$ .....	—0,002	0	0,005
$O_2$ .....	0,177	0	0,470
$O_3$ .....	0,315	0	0,021
$O_4$ .....	0,676	0	0,060
$O_5$ .....	0,830	0	0,406
Na.....	0,465	0	0,440

La figure 1 représente la projection de la maille sur le plan  $xOz$ . Les atomes de vanadium sont au centre de bipyramides triangulaires déformées



aux sommets desquelles se placent les atomes d'oxygène. La bipyramide relative à  $V_1$  est plus volumineuse que celle relative à  $V_2$  (les distances interatomiques moyennes  $V_1-O$  et  $V_2-O$  sont respectivement égales à 1,88 et 1,82 Å); on en déduit que les atomes de vanadium de degré d'oxydation 4 occupent préférentiellement les sites  $V_1$ , ceux de degré d'oxydation 5 se plaçant plutôt en  $V_2$ . Une propriété analogue avait été mise en évidence par J. Galy dans la structure des bronzes  $Li_xV_2O_5 \cdot \gamma$  (<sup>4</sup>) et par S. Andersson dans celle du bronze  $Ag_xV_2O_5 \cdot \delta$  (<sup>5</sup>).

Les bipyramides constituent des chaînes de formule  $(V_2O_5)_n$  parallèles à  $Oy$  et groupées deux par deux; ces chaînes forment des feuillets parallèles au plan  $xOy$ .

Les atomes de sodium s'insèrent à l'intérieur de tunnels oxygénés prismatiques dont les sections parallèles à  $xOz$  sont des quadrilatères; les distances sodium-oxygène sont notables, la plus courte étant égale

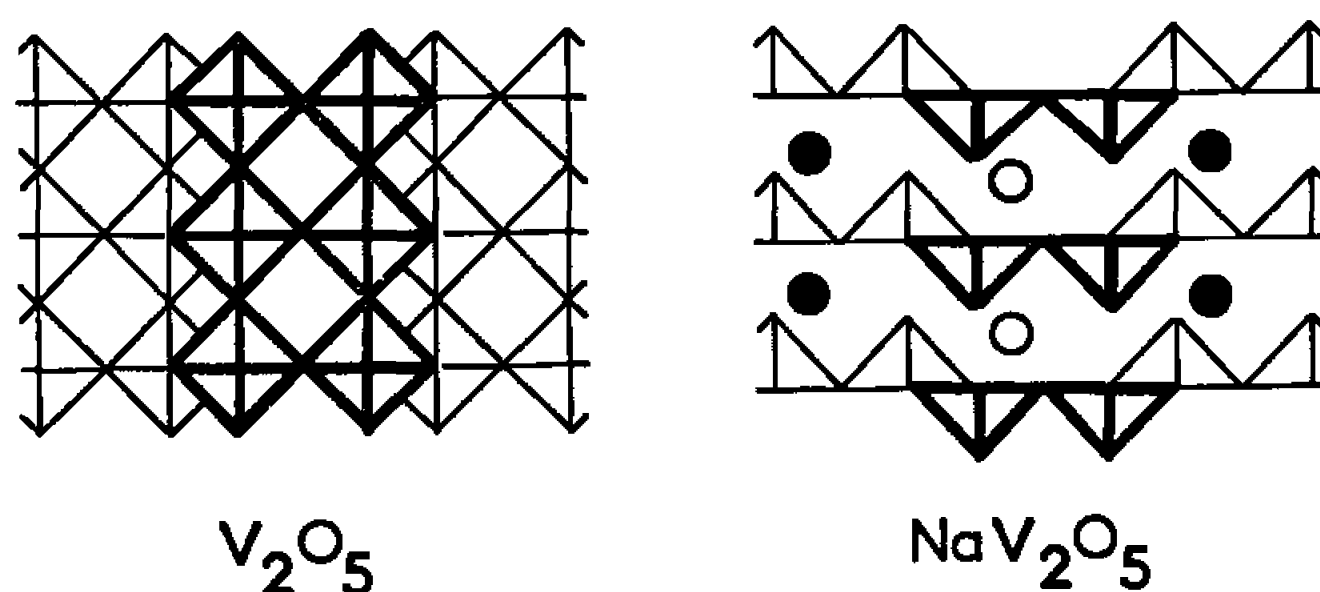


Fig. 2.

à 2,48 Å. Dans les phases  $Na_xV_2O_5 \cdot \alpha'$  pour lesquelles  $x < 1$ , une fraction seulement des sites du sodium, égale à  $x$ , est occupée.

Les feuillets  $(V_2O_5)_n$  sont disposés de manière très voisine dans le réseau de  $NaV_2O_5$  et celui de  $V_2O_5$ . Le volume plus important de la maille (196 Å<sup>3</sup> pour  $NaV_2O_5$  et 179 Å<sup>3</sup> pour  $V_2O_5$ ) et l'accroissement sensible du paramètre  $c$  s'expliquent par la présence entre les feuillets des atomes de sodium. Les structures diffèrent par l'environnement des atomes de vanadium; alors que dans la maille de  $V_2O_5$  les bipyramides sont toutes identiques, dans celles de  $NaV_2O_5$  le vanadium occupe deux types de sites distincts, qu'explique au moins partiellement l'existence de deux degrés d'oxydation différents.

La figure 2 schématise les structures de  $V_2O_5$  et de  $NaV_2O_5$ . La présence, dans la maille de  $V_2O_5$ , autour du vanadium d'un sixième atome d'oxygène plus éloigné que les cinq qui constituent la bipyramide permet d'assimiler schématiquement l'environnement du vanadium à un octaèdre; il ne saurait en être de même pour  $NaV_2O_5$ .

Malgré ces quelques disparités, la similitude structurale de  $NaV_2O_5$  et  $V_2O_5$  est cependant frappante. Il est extrêmement curieux de constater



que l'insertion d'ions sodium dans la maille de  $V_2O_5$  entraîne d'abord l'apparition de phases  $\beta$  et  $\beta'$  de structure très différente, puis lorsque les atomes de sodium introduits sont suffisamment nombreux, le retour à une structure proche de celle de  $V_2O_5$  (\*).

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1056.

(<sup>2</sup>) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 695.

(<sup>3</sup>) H. G. BACHMANN, F. R. AHMED et W. H. BARNES, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 110.

(<sup>4</sup>) J. GALY, *Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle*, Université de Bordeaux, 1965.

(<sup>5</sup>) S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 259.

(<sup>6</sup>) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux  
associé au C. N. R. S.,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du diagramme soufre-sélénium-titane*. Note (\*) de MM. YVES JACQUIN et MICHEL HUBER, présentée par M. Georges Chaudron.

L'isotherme 950°C du diagramme soufre-sélénium-titane dans la zone riche en chalcogène montre l'existence de deux phases sulfoséléniures, non-stœchiométriques, dont les limites ont été déterminées. Les paramètres cristallins varient régulièrement en fonction de la composition. Des tendances à l'ordre se manifestent pour l'une de ces phases.

Les méthodes utilisées dans le travail que nous présentons sont semblables à celles utilisées par Jeannin et Bernusset dans leurs travaux sur les sulfures <sup>(1)</sup> et séléniures <sup>(2)</sup> de titane. Les échantillons de sulfoséléniures de titane étudiés ont été préparés, soit par synthèse directe à partir des éléments, soit par mélange de sulfure et de séléniure de compositions connues, vérifiées par analyse. Les réactions sont réalisées dans des ampoules de silice transparente scellées sous vide. Le traitement thermique adopté comprend deux séjours d'une semaine à 950°C séparés par un broyage et une compression des produits en pastilles. Tous les produits préparés sont trempés à l'eau glacée; malgré cette précaution le refroidissement n'est pas instantané du fait des surfaces de contact réduites entre la pastille et les parois de silice mauvaises conductrices.

L'identification des phases et le repérage des frontières de domaines monophasés ont été effectués à partir de spectres photographiques de diffraction X; les mesures de paramètres ont été faites à l'aide de chambre à focalisation en direct ou en retour, avec étalon interne d'argent ou d'oxyde de cadmium.

Pour mesurer avec précision les variations de paramètres en fonction du taux de substitution du soufre par le sélénium à l'intérieur des domaines monophasés, nous avons utilisé la seconde méthode de préparation qui fournit une meilleure approximation de la composition.

L'ensemble des résultats obtenus à 950°C est porté sur le diagramme (*fig. 1*) on y remarque :

1° La formation d'une solution solide continue entre les phases  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiSe}_2$  que nous désignons par  $\text{Ti}(\text{S}, \text{Se})_2$ . Les sulfoséléniures appartenant à cette phase sont isotypes de  $\text{TiS}_2$  et de  $\text{TiSe}_2$ . Les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale pour la série de composés répondant à la formule  $\text{TiS}_{(2-\alpha)}\text{Se}_\alpha$  varient quasi linéairement avec le taux de substitution (précision des mesures meilleures que  $10^{-3}$  Å) (*fig. 2*). Dans la partie inférieure du diagramme existe une zone de non-miscibilité. Les produits correspondants à cette zone se décomposent en deux sulfoséléniures de compositions différentes, mais appartenant à la phase  $\text{Ti}(\text{S}, \text{Se})_2$  tous les deux : ceci est peut-être en relation avec une trempe insuffisamment rapide.



2° La formation d'une phase sulfosélénienne non-stœchiométrique  $\text{Ti}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  isotype de  $\text{Ti}_2\text{S}_3$ . Les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale pour une série de formule  $\text{TiS}_{1,5-\alpha}\text{Se}_\alpha$  varient aussi de façon presque linéaire avec le taux de substitution (précision des mesures :  $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ , fig. 3).

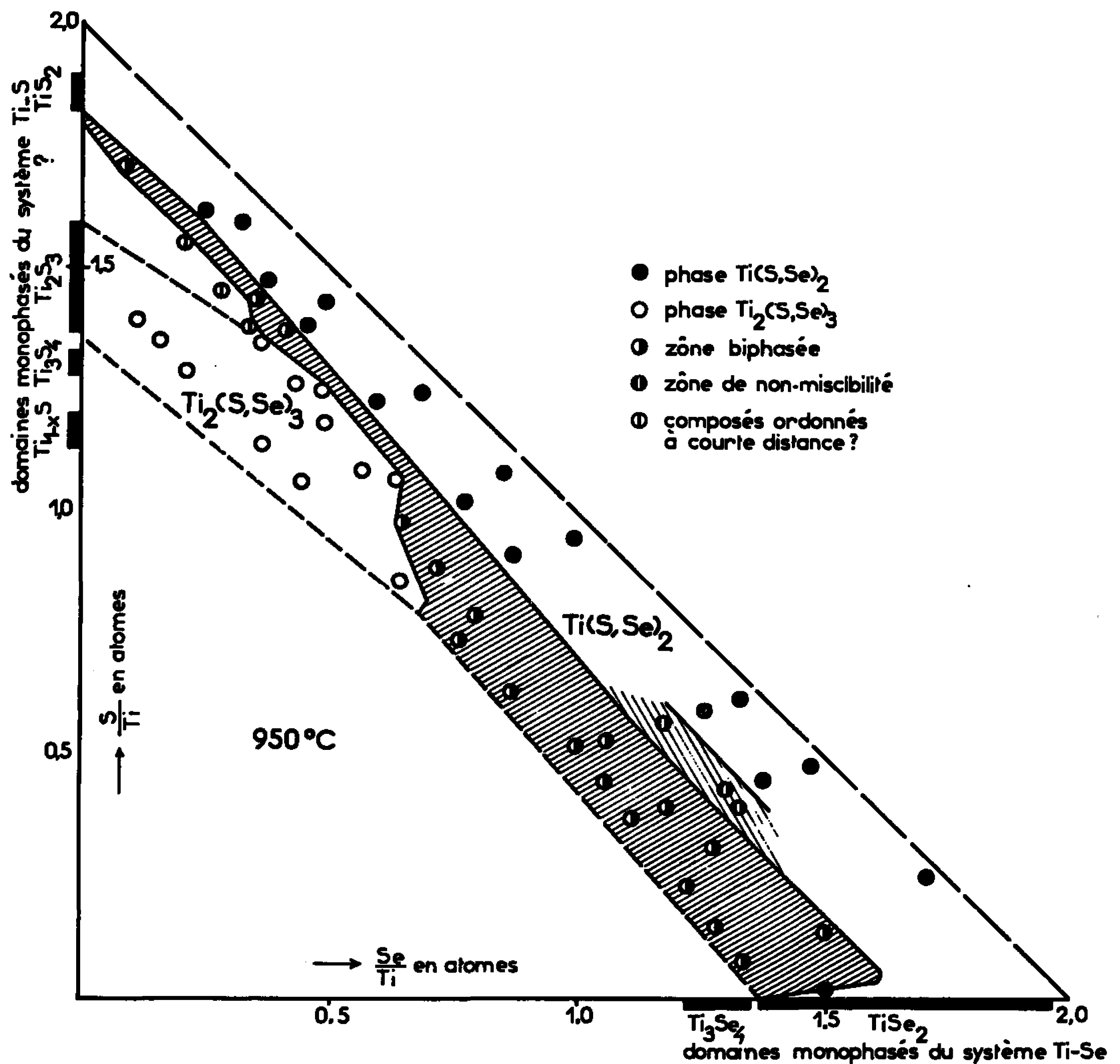


Fig. 1. — Diagramme soufre-sélénium-titane à 950°C.  
(En pointillé, les limites dont le tracé est incertain.)

Pour des taux de substitution supérieurs à 0,43 on obtient un mélange de sulfosélénienes  $\text{Ti}(\text{S}, \text{Se})_2$  et  $\text{Ti}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ .

3° Une zone adjacente à la phase  $\text{Ti}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , dans la région des composés pauvres en sélénium et dont les compositions limites du côté sulfure correspondent aux frontières des phases  $\text{TiS}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  (de  $\text{TiS}_{1,60}$  à  $\text{TiS}_{1,80}$ ), forme un domaine caractérisé distinct. Les spectres de ces composés sont comparables à ceux de la phase  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  mais comportent des raies supplémentaires. Pour les sulfures purs, ces raies supplémentaires varient en nombre avec le rapport  $\text{Ti}/\text{S}$  et le traitement thermique, et ces variations de spectres n'ont pas reçu d'explication complète; pour les sulfosélénienes



que nous avons étudiés, les raies supplémentaires présentent un caractère de fixité qui doit être lié au fait que, pour ces échantillons, le rapport  $Ti/(S + Se)$  est presque constant.

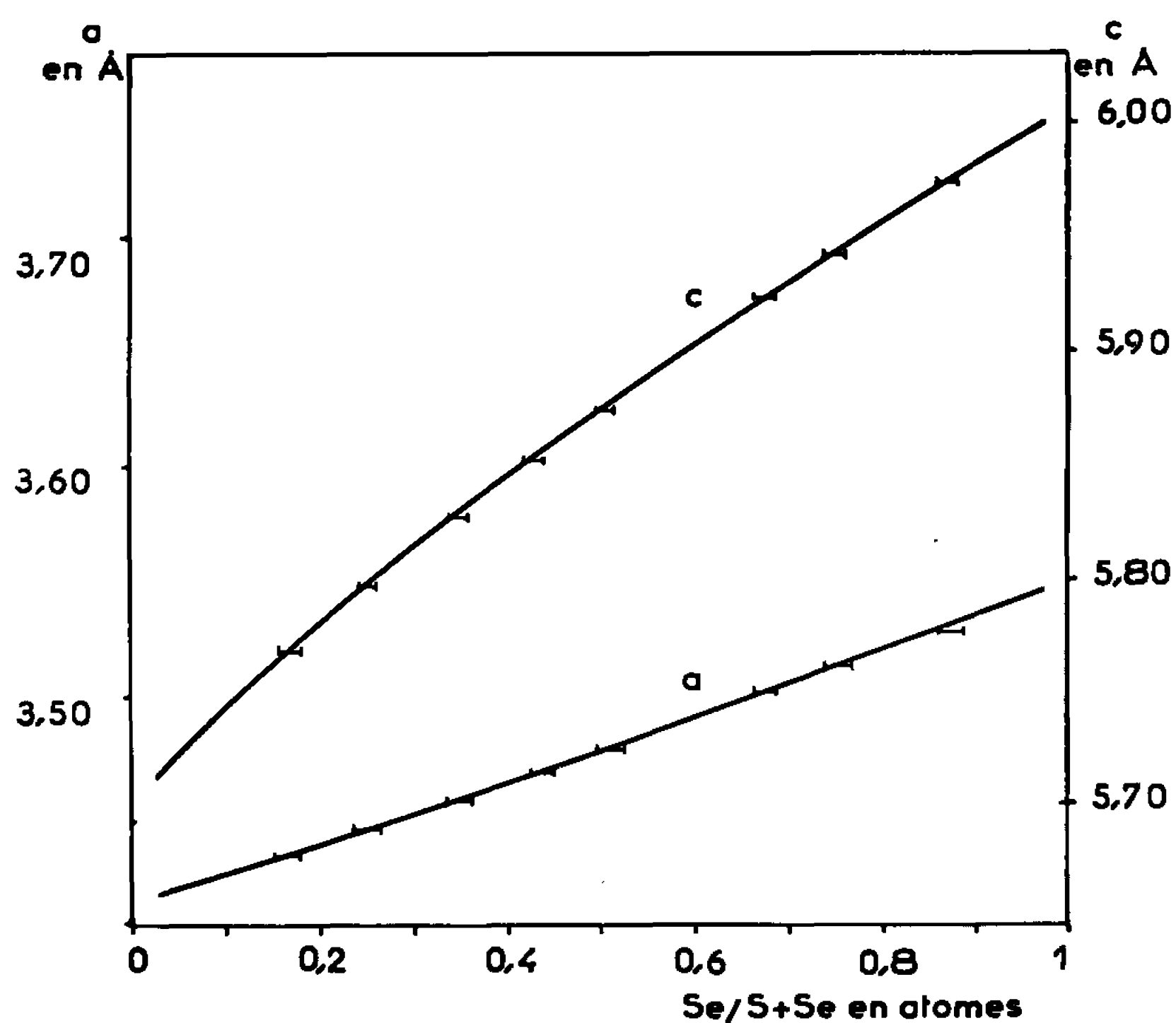


Fig. 2. — Variations des paramètres  $a$  et  $c$  d'une série de composés de formule  $TiS_{2-x}Se_x$ , en fonction du taux de substitution.

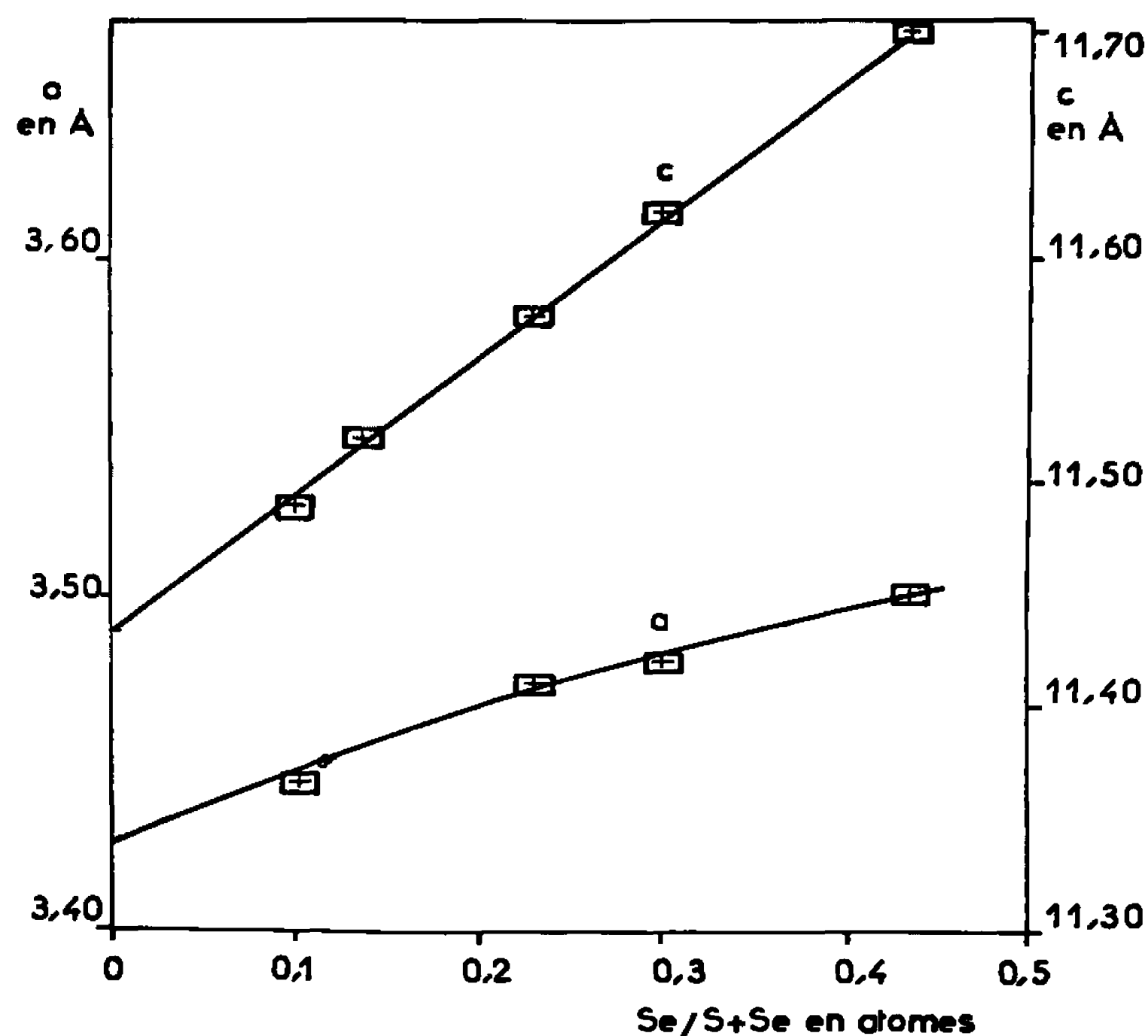


Fig. 3. — Variations des paramètres  $a$  et  $c$  d'une série de composés de formule  $TiS_{1.5-x}Se_x$ , en fonction du taux de substitution.



Les ordres qui se manifestent par ces raies supplémentaires pour les sulfures purs (ordres à petite distance ou surstructures) existent donc aussi pour les sulfoséléniures : le sélénium se substitue au soufre sans qu'apparemment la substitution intervienne dans l'établissement de l'ordre qui affecterait donc seulement la répartition des lacunes comme dans les sulfures purs.

L'étude qualitative des spectres de poudre ne permet pas de savoir si cet ordre est complet et affecte la totalité de l'échantillon. Les raies fondamentales de diffraction X sont identiques pour  $\text{Ti}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  et pour les composés présentant des raies supplémentaires : on ne peut donc espérer mettre en évidence des zones biphasés étroites séparant la phase  $\text{Ti}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  de ces composés d'une part, et les séparant entre eux d'autre part, et qui plaideraient en faveur de véritables surstructures.

Cette étude a permis de délimiter les domaines d'existence de deux solutions solides : l'une est continue  $\text{Ti}(\text{S}, \text{Se})_2$  et joint les phases binaires  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiSe}_2$ , et l'autre  $\text{Ti}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , adjacente à la phase binaire  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  est limitée comme il fallait s'y attendre, puisque le séléniure homologue n'existe pas.

De plus, des phénomènes d'ordonnement affectent une portion de la phase  $\text{Ti}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  : l'ordre des lacunes, à l'origine de la structure de cette phase (elle-même surstructure d'ordre de lacunes par rapport à  $\text{TiS}_2$ ) subirait des réarrangements plus ou moins complets dans cette zone, et variables avec la composition et la température. Il sera peut-être possible d'obtenir des précisions sur ces phénomènes d'ordonnement en les étudiant sur des monocristaux.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) Y. JEANNIN, *Ann. Chim.*, 13<sup>e</sup> série, 7, 1962; J. BÉNARD et Y. JEANNIN, *Advances in Chemistry*, Series n° 39, 1963, p. 39.

(<sup>2</sup>) PH. BERNUSSET et Y. JEANNIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 934; PH. BERNUSSET, *Ibid.*, 257, 1963, p. 2840.

(Laboratoire de Chimie appliquée,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une combinaison de l'acide  $\alpha$ -stannique et de la pipérazine.* Note (\*) de M<sup>me</sup> SIMONE DURAND et M. ÉMILE MASDUPUY, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir de la solution obtenue en dissolvant de l'acide  $\alpha$ -stannique dans une solution aqueuse de pipérazine, on isole des produits solides, blancs, dont la composition est voisine de celle indiquée par la formule  $5\text{SnO}_2$ , 1 pipérazine,  $5\text{H}_2\text{O}$ , et qui peuvent être rapprochés des stannates alcalins du type  $(\text{KO})_2\text{Sn}_5\text{O}_{17}$ ,  $n\text{-H}_2\text{O}$ , signalés par divers auteurs.

Si de nombreux stannates métalliques ont été préparés et étudiés, il ne semble pas, par contre, qu'on se soit intéressé jusqu'à présent aux combinaisons possibles des acides stanniques et des bases organiques. Il n'existe, à notre connaissance, aucune publication relative à de tels composés.

Nous avons tenté de combler cette lacune, et choisi d'abord comme base organique la pipérazine en raison, d'une part de la valeur relativement élevée de sa constante de basicité ( $6,4 \cdot 10^{-7}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), d'autre part de son état physique à la température ordinaire, qui en rend l'emploi commode. Nous sommes partis d'un acide  $\alpha$ -stannique fraîchement préparé, que nous avons obtenu par précipitation, à température inférieure à  $10^\circ\text{C}$ , en ajoutant de l'ammoniaque diluée à une solution aqueuse de tétrachlorure d'étain, sans toutefois dépasser le pH 5, ce qui risquerait de redissoudre le précipité tout d'abord formé. Ce précipité était séparé par filtration, lavé à l'eau glacée jusqu'à élimination complète des ions chlorure et ammonium qu'il a tendance à retenir, puis partiellement séché pendant 5 à 6 jours, en dessiccateur sur gel de silice, à la pression atmosphérique, après quoi sa teneur en  $\text{SnO}_2$  était d'environ 20 %. Une dessiccation plus poussée aurait considérablement diminué sa réactivité.

L'acide  $\alpha$ -stannique ainsi obtenu, insoluble dans l'eau, est par contre très soluble dans les solutions aqueuses de pipérazine (celles que nous utilisions étaient à 1 mole/l). Nous l'avons employé à la préparation de séries de solutions pour lesquelles nous avons fait varier le rapport molaire  $\text{SnO}_2$ /pipérazine de 0,33 jusqu'à 3,5. Ces solutions pouvaient être concentrées, sans qu'apparaisse aucun dépôt, jusqu'à réduction de moitié de leur volume initial, par chauffage au bain-marie à une température ne dépassant pas  $50^\circ\text{C}$ . Elles étaient ensuite, soit versées dans de l'acétone, soit concentrées plus avant sous vide en dessiccateur.

Nous avons ainsi obtenu, dans le premier cas, un précipité blanc, floconneux, que nous avons séparé par filtration, lavé à l'acétone, puis séché sous vide; dans le deuxième cas, un résidu assez compact rendu brillant par un excès de pipérazine. Cet excès de pipérazine était éliminé par lavage au chloroforme, puis à l'alcool absolu, liquides dans lesquels la pipérazine est très soluble.



Dans les deux cas, les produits restants se présentent sous la forme d'une poudre blanche, amorphe (pas de raies de diffraction de rayons X), légèrement hygroscopique, se dissolvant très facilement dans l'eau en donnant des solutions dont le pH est compris entre 8 et 9. Leur étude thermogravimétrique montre qu'ils sont thermiquement peu stables : ils subissent en effet, dès 30°C, une perte de masse progressive, qui cesse à 400°C, lorsqu'il ne reste plus que du dioxyde d'étain.

L'étain y a été dosé sous forme de  $\text{SnO}_2$  d'après la méthode de Shigemi Kohama (<sup>1</sup>) : oxydation à chaud par l'acide sulfurique concentré et le nitrate d'ammonium, évaporation à sec, et calcination à 1100°C. Les pourcentages de carbone, d'hydrogène, d'azote, ont été déterminés par les méthodes habituelles de la microanalyse organique.

Le rapport C/N a été généralement trouvé un peu supérieur à ce qu'il est dans la pipérazine, ce qui indique que nos produits ont dû retenir une faible quantité, facilement calculable, ou d'acétone, ou d'alcool. Le pourcentage d'hydrogène trouvé est, d'autre part, légèrement plus élevé que celui qui correspondrait à l'ensemble pipérazine-acétone ou pipérazine-alcool, ce qui doit être attribué à l'eau fixée, dont la quantité se détermine à partir de cet excédent d'hydrogène.

Les produits séparés par précipitation dans l'acétone n'ont une composition sensiblement constante que si l'on a dissous de 1,5 à 3 moles de  $\text{SnO}_2$  pour 1 mole de pipérazine. Les résultats que nous avons obtenus dans ces conditions sont résumés dans le tableau suivant.

Rapport molaire $\frac{\text{SnO}_2}{\text{pipérazine}}$ utilisé pour la préparation (précipitation dans l'acétone).	Composition des produits obtenus.					Rapport molaire $\frac{\text{SnO}_2}{\text{pipérazine}}$	Rapport molaire $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SnO}_2}$
	% de $\text{SnO}_2$ .	% de pipérazine.	% d'acétone retenue.	% d'eau fixée.			
1,5 . . . . .	79,8	9,3	0,77	10,0		4,90	1,05
2 . . . . .	79,7	9,6	1,01	9,5		4,74	0,99
2,5 . . . . .	79,8	8,6	0,64	10,7		5,30	1,12
3 . . . . .	80,4	8,4	0,53	10,4		5,47	1,08

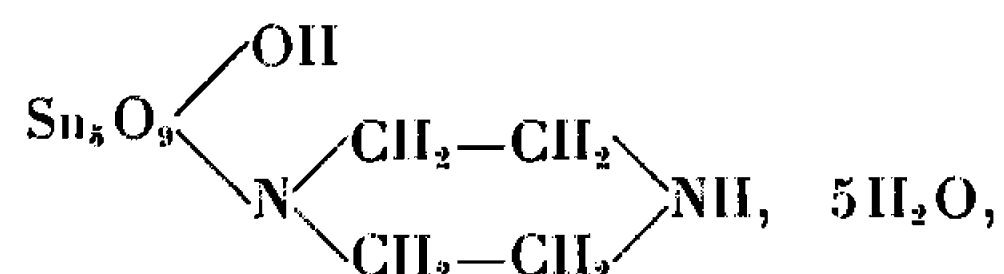
La proportion de pipérazine utilisée pour la préparation peut être notablement plus forte, lorsque les produits formés sont séparés par concentration sous vide, puis lavage au chloroforme et à l'alcool absolu. C'est ce que montre le tableau ci-après.

Les résultats figurant dans les deux tableaux montrent que par l'une et l'autre des méthodes que nous avons utilisées, nous avons séparé, à partir de l'acide  $\alpha$ -stannique et de la pipérazine, des produits dont la composition moyenne se traduit par la formule  $5\text{SnO}_2$ , 1 pipérazine,  $5\text{H}_2\text{O}$ . Ils constituent vraisemblablement un sel de l'acide condensé  $(\text{HO})_2\text{Sn}_5\text{O}_9$ , dont l'existence a été admise en particulier par



Rapport molaire $\frac{\text{SnO}_2}{\text{pipérazine}}$ utilisé pour la préparation (concentration sous vide).	Composition des produits obtenus.					Rapport molaire $\frac{\text{SnO}_2}{\text{pipérazine}}$	Rapport molaire $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SnO}_2}$
	% de $\text{SnO}_2$ .	% de pipérazine.	% d'alcool retenu.	% d'eau fixée.			
0,33.....	80,1	8,8	1,0	9,9		5,20	1,03
0,5.....	80,1	8,1	1,6	9,9		5,65	1,03
1.....	81,6	8,5	1,5	8,2		5,48	0,84
2.....	80,0	9,1	0,75	9,0		5,02	0,94
3.....	80,7	9,9	0,90	8,7		4,66	0,90
3,5.....	80,7	9,8	0,17	9,2		4,71	0,94

W. Engel <sup>(2)</sup>, et par V. A. Vernadskii, V. A. Frolkina, M. M. Farafonov <sup>(3)</sup>.  
Nous proposons de les représenter par la formule



analogue à celle des stannates alcalins du type  $(\text{KO})_2\text{Sn}_3\text{O}_9, n\text{-H}_2\text{O}$ , mentionnés par W. Engel <sup>(2)</sup> et par P. Souchay <sup>(4)</sup>. La formule ci-dessus rappelle également celle qu'ont admis S. Valladas-Dubois, J. Brigando et A. Tchakirian <sup>(5)</sup>, pour le germanate de choline.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) SHIGEMI KOHAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 830.

(2) W. ENGEL, *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 766; 125, 1897, p. 464, 651 et 709.

(3) V. A. VERNADSKII, V. A. FROLKINA et M. M. FARAFONOV, *Zhur. Anal. Khim.*, 14, 1959, p. 181.

(4) P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 143.

(5) S. VALLADAS-DUBOIS, J. BRIGANDO et A. TCHAKIRIAN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 59; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 1061.

(Faculté des Sciences de Toulouse,  
Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction du sesquioxyde d'euporium par l'hydrogène. Préparation de l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  et de certains aluminates européens.* Note (\*) de MM. JEAN-CLAUDE ACHARD et LOUIS ALBERT, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction du sesquioxyde d'euporium par l'hydrogène, dans les conditions opératoires utilisées, conduit à la formation de l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$ . Dans ce composé, le tiers seulement des atomes d'euporium est réduit à la valence 2. Par contre, l'action de l'hydrogène sur les mélanges d'alumine et de sesquioxyde d'euporium permet de former des aluminates européens dans lesquels tous les atomes d'euporium prennent la valence 2.

L'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  a été décrit pour la première fois par Barnighausen et Brauer <sup>(1)</sup> en 1962. Ces auteurs l'ont préparé par réaction entre le protoxyde et le sesquioxyde. En 1960, l'un de nous <sup>(2)</sup> avait observé une phase intermédiaire correspondant à cet oxyde lors de la réduction du sesquioxyde par le carbone. Enfin, récemment en 1963, Rau <sup>(3)</sup> a préparé l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  en réduisant le sesquioxyde par l'hydrogène.

Certains aluminates européens ont été signalés en 1965 par Morrish et Shafer <sup>(4)</sup> qui les ont préparés par action du protoxyde  $\text{EuO}$  sur l'alumine.

Le sesquioxyde d'euporium utilisé pour cette étude a été purifié par sublimation à haute température suivant une méthode précédemment décrite <sup>(5)</sup>. Les deux impuretés principales :  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sont à une teneur inférieure à  $100 \cdot 10^{-6}$ .

*Mode opératoire.* — Les échantillons, d'un poids de 2 à 4 g, sont sous forme de pastilles. Elles sont obtenues par compression à la presse hydraulique de la poudre de sesquioxyde ou de mélanges  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenus par coprécipitation.

L'enceinte de travail est constituée par un tube de silice transparente, refroidi par circulation d'eau. Le chauffage des échantillons s'effectue par le rayonnement d'un cylindre de molybdène chauffé par induction haute fréquence. Les températures sont évaluées par visée pyrométrique directe de l'échantillon.

Après un dégazage prolongé, sous haut vide, un courant d'hydrogène sec, à la pression atmosphérique, est établi. Son débit est maintenu constant ( $500 \text{ cm}^3/\text{mn}$  environ).

La réduction du sesquioxyde devient apparente à partir de  $1300^\circ\text{C}$ .

Entre  $1300$  et  $1600^\circ\text{C}$  elle s'effectue sans qu'il y ait volatilisation des produits de la réaction. Le degré d'oxydation global des produits varie entre  $\text{EuO}_{1,5}$  et  $\text{EuO}_{1,34}$ . Il est d'autant plus proche de  $\text{EuO}_{1,34}$  que la température et la durée de la réaction sont plus élevées.



Le spectre de diffraction X indique un mélange de deux phases : le sesquioxyde monoclinique et l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  orthorhombique. Cette dernière phase devient de plus en plus importante, pour être la seule visible lorsque la durée de la réaction est suffisamment grande.

Au-dessus de  $1600^\circ\text{C}$ , on observe la volatilisation de l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$ ; à  $1800^\circ\text{C}$  cette volatilisation est importante : après 13 h de traitement, le sesquioxyde est entièrement réduit et 30 % environ de l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  formé sont volatilisés.

Le dépôt recueilli après volatilisation se présente sous forme de fines aiguilles, d'aspect noir et vitreux à l'état compact. Il donne par broyage une poudre brun rouge.

Calciné à l'air, ce composé se transforme en sesquioxyde. Sa formule brute, déduite de l'augmentation de poids au cours de l'oxydation est  $\text{EuO}_{1,33}$ . Son spectre de diffraction X permet de l'identifier à l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  décrit par Rau <sup>(3)</sup> et Brauer <sup>(1)</sup>. Son point de fusion peut être estimé à  $1800-1900^\circ\text{C}$ .

L'hydrogène a donc, sous la pression atmosphérique, une action réductrice lente et limitée, le produit final de la réduction étant l'oxyde  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  ou  $\text{EuO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  dans lequel le tiers seulement des atomes d'euprium adopte la valence inférieure égale à 2.

L'hydrogène n'ayant qu'une action partielle sur le sesquioxyde d'euprium, nous avons pensé que l'addition d'alumine pourrait conduire à la formation de composés dans lesquels l'ensemble des atomes d'euprium se trouveraient à la valence 2.

Le rayon de l'ion divalent d'euprium étant très voisin de celui de l'ion du strontium, le système  $\text{EuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  devrait présenter de nombreuses analogies avec le système  $\text{SrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les composés définis étant isomorphes, comme c'est le cas pour la plupart des autres composés de l'euprium divalent et du strontium.

*a. Préparation de l'aluminate européen  $\text{EuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .* — Un mélange en proportion stœchiométrique  $\text{Eu}_2\text{O}_3-2 \text{Al}_2\text{O}_3$ , chauffé pendant 6 h à  $1500^\circ\text{C}$ , sous courant d'hydrogène sec, conduit à la formation d'un composé, auquel l'on attribue la formule  $\text{EuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, l'étude par diffraction X fait apparaître une structure identique à celle de l'aluminate  $\text{SrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  décrit par Dear <sup>(4)</sup>. Le tableau I permet la comparaison des distances réticulaires des deux composés.

La réduction se fait par formation intermédiaire du composé  $\text{EuAlO}_3$  de structure pervoskite, dont on note la présence dans les mélanges incomplètement réduits.

L'aluminate européen, obtenu à l'état fondu, est de couleur jaune; sous lumière ultraviolette il présente une fluorescence intense dans le jaune.

*b. Préparation de l'aluminate européen  $\text{EuO}$ ,  $6 \text{Al}_2\text{O}_3$ .* — Un mélange en proportions stœchiométriques  $\text{Eu}_2\text{O}_3-12 \text{Al}_2\text{O}_3$  chauffé pendant 6 h



TABLEAU I.

SrO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (°).		EuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
$d_r(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d_r(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .
6,07	5	6,11	Moyenne
4,42	50	4,43	Forte
4,00	9	4,00	Faible
3,90	13	3,91	»
3,83	13	3,85	»
		3,35	»
3,14	100	3,14	Très forte
3,04	90	3,05	Forte
2,98	75	2,98	»
2,56	35	2,57	Moyenne
2,55	70	2,55	Forte
2,46	13	2,47	Faible
2,42	17	2,42	»
		2,41	»
2,21	20	2,22	Moyenne
2,19	15	2,21	»
		2,20	Faible
2,15	15	2,15	Moyenne
		2,14	Faible
2,10	17	2,11	Moyenne
2,03	5	2,03	Faible
2,01	9	2,01	»
1,95	17	1,95	Moyenne
1,92	20	1,93	»
1,90	7	1,90	Faible
1,86	11	1,87	Moyenne

vers 2 000°C, sous courant d'hydrogène sec, conduit à la formation d'un composé, auquel l'on attribue la formule EuO, 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, l'étude par diffraction X fait apparaître une structure identique à celle de l'aluminate SrO, 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> décrit par Dear (°). Le tableau II permet la comparaison des distances réticulaires des deux composés.

L'aluminate EuO, 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenu à l'état fondu, a une coloration et une fluorescence analogue à celle de l'aluminate EuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La réduction des mélanges Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'obtenir des produits monophasiques.

Par contre, la réduction de mélanges plus riches en oxyde d'euporium, comme 3 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 5 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas complète lorsqu'elle est effectuée au-dessous de 2 000°C, et les produits de la réduction contiennent plusieurs phases qui n'ont pu être toutes identifiées.

Lorsque la réduction est faite à 2 000°C, le mélange s'appauvrit progressivement en euporium, par volatilisation d'oxyde Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, et donne un résidu formé principalement d'aluminate EuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



TABLEAU II.

SrO, 6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(6)</sup> .		EuO, 6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
$d_r(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .	$d_r(\text{\AA})$ .	$\frac{I}{I_0}$ .
		11,0	Faible
		5,5	»
4,71	11	4,71	»
4,42	15	4,41	»
		4,02	»
3,66	20	3,66	Moyenne
		3,25	Faible
2,78	45	2,78	Moyenne
2,75	25	2,74	»
2,70	9	2,70	Faible
2,63	100	2,63	Très forte
2,48	95	2,48	Forte
2,41	5	2,41	Faible
2,39	3	2,39	»
2,35	3	2,35	»
2,29	25	2,29	Moyenne
2,20	20	2,20	Faible
2,11	65	2,11	Moyenne
2,01	40	2,01	Faible
1,85	50	1,85	»
1,81	3	1,80	»
		1,78	»
1,74	3	1,73	»
1,72	11	1,72	»
1,61	5	1,61	»
1,58	30	1,58	Moyenne
1,54	60	1,54	»
1,52	5	1,49	Faible
1,46	3	1,46	»
1,39	45	1,39	Moyenne
1,35	3	1,32	Faible

De même lorsque l'aluminate  $\text{EuO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ , préparé par réduction à  $1500^\circ\text{C}$ , est chauffé sous vide à  $2000^\circ\text{C}$ , il s'appauvrit en europium et se transforme en aluminate  $\text{EuO}, 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ , qui paraît être la combinaison la plus stable.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) H. BARNIGHAUSEN et G. BRAUER, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 1059.

(<sup>2</sup>) J. C. ACHARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3025.

(<sup>3</sup>) R. C. RAU, *Third Rare Earth Conference*, 1963; *Rare Earth Research*, II, p. 117, Vorres ed. Gordon et Breach New York, 1964.

(<sup>4</sup>) A. H. MORRISH et SHAFER, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 1145.

(<sup>5</sup>) J. C. ACHARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1087.

(<sup>6</sup>) DEAR, *Bull. Virginia, Polytech. Inst.*, 50, 1957, *Eng. Exp. Sta. Ser.* n° 117, p. 10.

(Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S.,  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *L'amidoaluminate et l'imidoaluminate de lithium.*

Note (\*) de MM. JEAN ROUXEL et RAYMOND BREC, présentée par M. Georges Champetier.

Un amidoaluminate de lithium  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  est caractérisé pour la première fois par ses spectres de diffraction X et d'absorption infrarouge. Le réseau, orthorhombique, possède les paramètres :  $a = 9,14 \text{ \AA}$ ,  $b = 22,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,38 \text{ \AA}$ . La dégradation thermique sous vide mène successivement à un imidure inédit  $\text{LiAl}(\text{NH})_2$  et au nitrure double  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ .

L'aluminium métallique réagit avec une solution de lithium dans l'ammoniac liquide. L'analyse chimique permet d'attribuer au composé obtenu la formule  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  :



Le lithium est dosé par méthode spectrophotométrique, l'aluminium pondéralement et l'azote par déplacement sous forme d'ammoniac :

	Li.	Al.	N.
% trouvé.....	7,6	28,3	56,5
% théorique.....	7,1	27,6	57,1

Le rendement de la réaction est sensiblement amélioré par augmentation de température; il avoisine 100 % en tube scellé à la température ordinaire.  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  s'obtient également par attaque du binaire  $\text{AlLi}$  par l'ammoniac liquide en tube scellé à  $20^\circ\text{C}$  :



Finholt, dans le cadre d'une étude générale du comportement des aluminohydrures vis-à-vis des amines et de l'ammoniac liquide (<sup>1</sup>), signale la formation du même composé par ammoniolyse de  $\text{LiAlH}_4$  :



L'auteur ne soumettait le produit obtenu à aucune étude chimique ou structurale.

Préparé à  $-40^\circ\text{C}$  à partir de l'aluminium,  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  est mal cristallisé; obtenu en tube scellé à température ordinaire, il présente par contre un spectre Debye-Scherrer dont les raies sont très fines. D'autre part, suivant la durée des expériences, la vitesse d'évaporation de l'ammoniac, il a été possible d'obtenir de petits monocristaux translucides. Une étude sur monocristal a permis alors d'établir que le réseau de  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  est orthorhombique avec les paramètres suivants :  $a = 9,14 \text{ \AA}$ ,  $b = 22,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,38 \text{ \AA}$ . La densité mesurée ( $d = 1,29$ ) implique la présence de 12 motifs  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  par maille élémentaire.



Les monocristaux obtenus n'ont toutefois pas été de qualité suffisante pour permettre une détermination certaine du groupe d'espace. Le spectre de poudre avec les indexations possibles est donné ci-dessous :

$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h, k, l.$	I.	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h, k, l.$	I.
5,82	5,74	1 3 0	F	1,847	1,845	0 0 4	f
4,58	4,58	2 0 0	TF	1,787	1,786	2 7 3	f
4,00	3,98	1 5 0	F	1,760	1,756	1 3 4	m
3,69	{ 3,69 3,68 }	{ 0 0 2 0 6 0 }	m	1,723	1,717	4 6 2	f
3,52	{ 3,50 3,52 }	{ 0 2 2 2 4 0 }	tf	1,681	1,688	5 5 0	tf
3,12	3,10	1 3 2	F	1,650	1,649	0 6 4	ttf
2,92	{ 2,87 2,90 }	{ 2 0 2 0 7 1 }	TF	1,556	1,551	2 6 4	m
2,716	2,705	1 5 2	f	1,475	1,472	0 1 5	f
2,613	2,606	0 6 2	f	1,456	1,454	{ 5 2 3 2 8 4 }	tf
2,380	2,375	1 0 3	tf	1,431	1,435	4 0 4	f
2,280	2,280	4 0 0	m	1,411	{ 1,408 1,410 }	{ 6 0 2 0 4 8 }	tf
2,180	2,170	4 1 1	m	1,360	1,355	1 6 5	tf
2,030	2,028	4 4 1	tf	1,339	1,338	2 5 5	ttf
1,998	1,996	1 6 3	tf	1,287	1,285	7 0 1	tf
1,950	1,944	2 5 3	tf	1,256	1,254	6 8 2	tf
1,930	1,934	4 1 2	tf	1,141	1,142	5 2 5	tf
1,881	1,877	{ 4 3 2 4 6 1 }	f	1,033	1,031	{ 8 2 3 8 4 3 }	tf

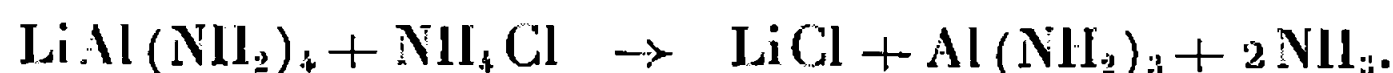
L'étude du spectre d'absorption infrarouge permet de préciser la nature des groupements azotés. La détermination du spectre a été réalisée sur une suspension dans le nujol ou dans le fluorolube, en cellule étanche, dans le domaine compris entre 4 000 et 500  $\text{cm}^{-1}$ . L'étude était faite à + 20°C et à température de l'azote liquide. L'identification des bandes est effectuée par référence aux spectres de l'acétamide d'après Kutzelnigg et Mecke <sup>(2)</sup> ou Suzuki <sup>(3)</sup> et à ceux d'imidures et de complexes aminés d'après Svatos <sup>(4)</sup>, Mizushima <sup>(5)</sup> ou Block <sup>(6)</sup>. Les vibrations de valence et de déformation du groupement  $\text{NH}_2^-$  apparaissent seules à l'exclusion de toute autre. Aucune bande attribuable soit à l'ammoniac, soit au groupement imine ne se manifeste. Cette étude conjuguée à une détermination cristallographique fine fera l'objet d'une prochaine publication en collaboration avec A. Novak.

La constance du rapport Li/Al pour des concentrations variables en aluminium et lithium, et l'identification radiocristallographique excluent la présence d'amidure de lithium. Il ne fait donc aucun doute que le composé obtenu correspond à la formule  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  : c'est un amidoaluminate.

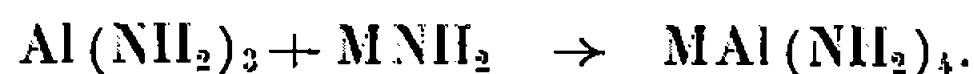
$\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  est très hygroscopique et ne peut être manipulé qu'à l'abri de l'humidité atmosphérique, sinon la transformation en aluminate est instantanée. L'addition de chlorure d'ammonium à une solution de



$\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  dans l'ammoniac liquide entraîne la formation d'un précipité d'amidure  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  :

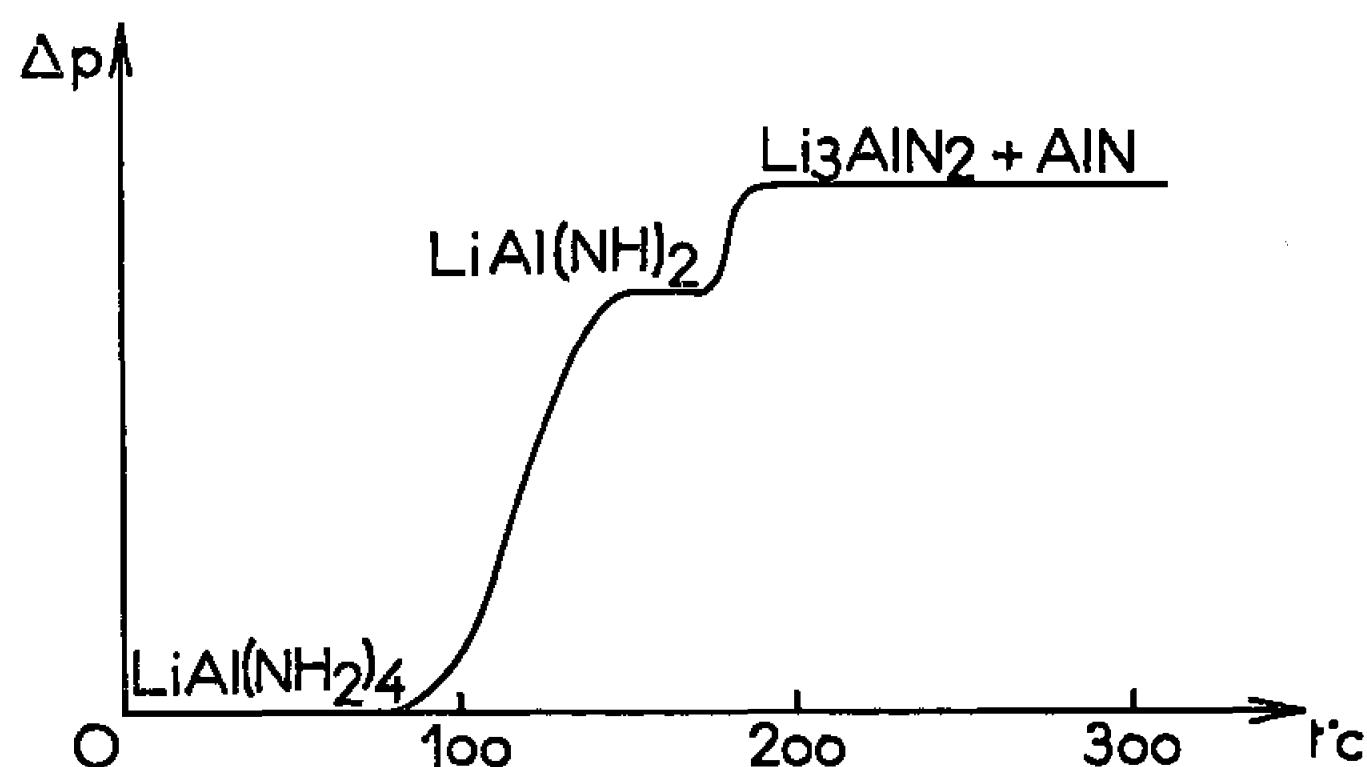


$\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  se redissout par addition d'un métal alcalin en donnant l'amidoaluminate correspondant



Cette méthode générale de préparation d'amidoaluminates ouvre d'ailleurs la voie à des études parallèles.

La dégradation thermique de  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  est marquée dès  $95^\circ\text{C}$  par un départ d'ammoniac. Le début de décomposition ne laisse apparaître aucune phase nouvelle et peut être assimilé à une réaction topochimique, le spectre X de l'amidoaluminate de départ se conservant.



Cependant, entre  $160$  et  $185^\circ\text{C}$ , un palier de poids se manifeste. L'analyse chimique et la détermination de perte de poids, en accord avec le volume  $\text{NH}_3$  dégagé, permettent d'attribuer au produit obtenu la formule  $\text{LiAl}(\text{NH})_2$  :



Le spectre de l'amidoaluminate a disparu, aucune raie nouvelle ne se manifeste :  $\text{LiAl}(\text{NH})_2$  est amorphe. Une étude du spectre infrarouge confirme que l'azote se trouve sous forme de groupements imines; les bandes propres à  $\text{NH}_2^-$  ayant disparu et ne laissant subsister que celles du groupement  $\text{NH}$ .

$\text{LiAl}(\text{NH})_2$  se décompose au-delà de  $185^\circ\text{C}$ . On obtient un mélange de nitrure d'aluminium et de nitrure double  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  :



Le spectre de diffraction X du résidu de pyrolyse est caractérisé par les raies du nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$  et celles du nitrure double  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  en bon accord avec les valeurs fournies par Juza (7). Obtenu par cette



voie,  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  est cependant moins bien cristallisé que le composé de Juza car il se forme à température beaucoup plus basse ( $200^\circ\text{C}$  au lieu de  $800^\circ\text{C}$ ). Sa cristallisation est toutefois améliorée par un recuit prolongé à  $200^\circ\text{C}$ .

L'étude précédente fait dès à présent l'objet d'une transposition aux autres métaux alcalins. Un amidoaluminate de calcium a également été obtenu, c'est le premier terme d'une famille inédite d'amidoaluminates alcalinoterreux.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. E. FINHOLT, C. HELLING, V. I. IMHOF, L. NIELSEN et E. JACOBSON, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 504-507.

(<sup>2</sup>) KUTZELNIGG et R. MECKE, *Spectrochem. Acta*, 18, 1962, p. 5491.

(<sup>3</sup>) I. SUZUKI, *Bull. Chem. Soc. Japon*, 35, 1962, p. 1379.

(<sup>4</sup>) SVATOS, D. M. SWEENEY, S. MIZUSCHIMA, C. CURRAN et J. V. QUAGLIANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3313.

(<sup>5</sup>) S. MIZUSCHIMA, I. NAKAGAWA et D. M. SWEENEY, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1006.

(<sup>6</sup>) H. BLOCK, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 867.

(<sup>7</sup>) R. JUZA et F. HUND, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 13-25.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences,  
38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)

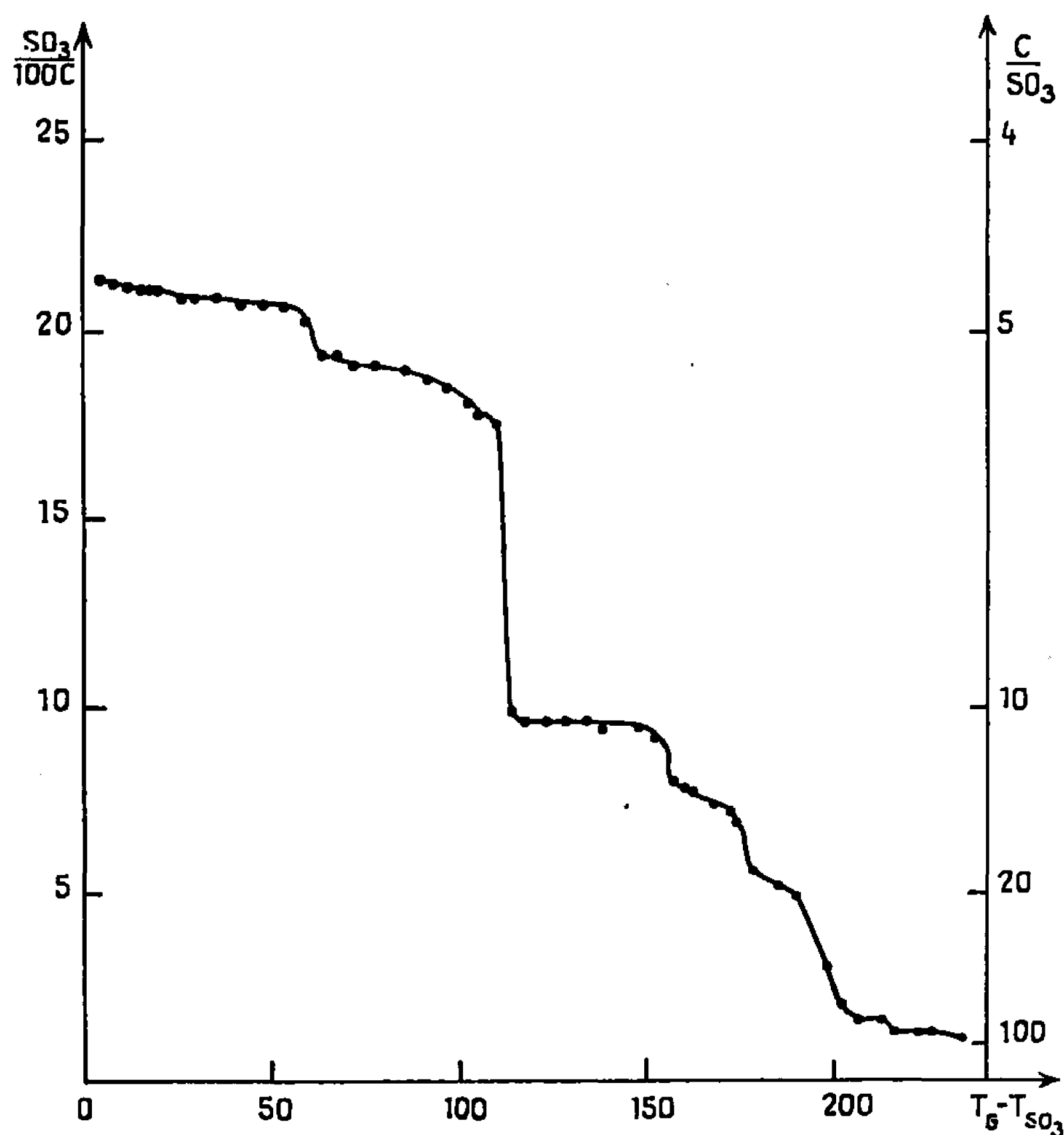


CHIMIE MINÉRALE. — *Insertion du trioxyde de soufre dans le graphite.*

Note (\*) de M<sup>lle</sup> **MICHÈLE BAGOUIN**, MM. **HERVÉ FUZELLIER** et **ALBERT HÉROLD**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé par réaction directe du trioxyde de soufre sur le graphite des composés d'insertion non stœchiométriques appartenant aux stades 1, 2, 3 et 4. La phase la plus riche, de couleur bleu acier, a une composition comprise entre les limites  $C_{4,7}SO_3$  et  $C_{6,5}SO_3$ . L'insertion accroît la distance interplanaire de 3,35 à 7,96 Å pour le composé du premier stade et à 7,90 Å pour les phases plus pauvres.

L'existence des sulfates de graphite découverts par Schafhäütl (<sup>1</sup>), et l'insertion des trioxydes de chrome et de molybdène décrite par R. C. Croft (<sup>2</sup>) et N. Platzner (<sup>3</sup>), nous ont incités à étudier l'action du trioxyde de soufre sur le graphite.



Le graphite naturel de Ceylan mis en œuvre, a été purifié par traitement au chlore à 3 000°C et refroidissement sous argon. Le trioxyde résulte de la déshydratation sous pression réduite d'acide sulfurique R. P. par de l'anhydride phosphorique. Nous avons fait agir sur le graphite le trioxyde liquide ou gazeux, c'est-à-dire principalement sous sa forme monomère, selon la technique du « tube à deux boules » (<sup>4</sup>). En présence



d'un excès de  $\text{SO}_3$  liquide, il se forme un produit bleu acier beaucoup plus volumineux que le graphite.

La figure ci-après représente une courbe de dissociation isobare de ce produit. On a porté en abscisse la différence entre la température  $T_G$  du graphite et celle  $T_{\text{SO}_3}$  du trioxyde de soufre qui est maintenue constante à une valeur proche du point d'ébullition ( $44,8^\circ\text{C}$ ). Figurent en ordonnées, le nombre de molécules insérées pour 100 atomes de carbone et le rapport molaire  $\text{C}/\text{SO}_3$ .

La courbe possède une série de paliers horizontaux ou légèrement obliques. Les diagrammes de Debye et Scherrer des produits correspondants montrent que ce sont des composés d'insertion appartenant aux stades 1, 2, 3 et 4.

Pour un même stade, la composition peut varier dans des limites assez larges, sans changement notable de structure. Par exemple, le domaine d'homogénéité du premier stade s'étend entre  $\text{C}_{4,7}\text{SO}_3$  et  $\text{C}_{6,5}\text{SO}_3$ . Le décrochement de la courbe pour  $T_G - T_{\text{SO}_3} = 60^\circ\text{C}$  ne semble pas correspondre à une variation structurale.

L'insertion entraîne un accroissement de la distance interplanare qui passe de  $3,35$  à  $7,96 \text{ \AA}$  pour le premier stade et à  $7,90 \text{ \AA}$  pour les stades supérieurs. Ces données sont en accord avec les mesures pyénométriques effectuées par voie gazeuse à  $-80^\circ\text{C}$ .

Nous poursuivons l'étude de la structure, des propriétés physiques et chimiques des composés graphite-trioxyde de soufre.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) SCHAFHAÜTL, *J. Prakt. Chem.*, 21, 1841, p. 155.

(<sup>2</sup>) R. C. CROFT, *Quart. Rev.*, 14-1, 1960.

(<sup>3</sup>) N. PLATZER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1-177.

(<sup>4</sup>) A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,  
associé au C. N. R. S., n° 26,  
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des alcanoates de manganèse II.*

Note (\*) de M<sup>lle</sup> ANNE-MARIE ARNOUL et M<sup>me</sup> COLETTE MALARD, présentée par M. Paul Pascal.

Les alcanoates obtenus à partir de quelques monoacides organiques : acides acétique, pélargonique et caprique ont été examinés par des méthodes physiques. Pour une chaîne de 9 ou 10 atomes de carbone, l'alcanoate peut se présenter sous différentes formes.

Les alcanoates anhydres étudiés sont l'acétate, le pélargonate et le caprate.

La préparation de ces composés a été faite, à chaud, suivant la méthode de Moreau pour les sels de cobalt (<sup>1</sup>), qui a été généralisée dans le cas du manganèse par J. Launay (<sup>2</sup>). Le contrôle de l'alcanoate a été effectué par microanalyse pour les éléments constituant la chaîne organique et par gravimétrie à l'état d'oxyde salin pour le manganèse.

Les différentes méthodes mises en œuvre pour étudier l'état physique montrent que les pélargonates et les caprates peuvent exister sous plusieurs formes contrairement à l'acétate qui se présente sous forme unique.

Les clichés X ont été pris suivant la méthode de Debye et Scherrer, sur un appareil Beaudouin à anticathode de chrome et filtre de vanadium. Cette méthode permet seulement d'identifier les différents échantillons d'un même alcanoate. Les pointés des raies sont imprécis parce que ces solides sont mal cristallisés. Il ressort de ces examens que l'acétate a le même spectre quel que soit l'échantillon considéré; les raies les plus intenses correspondent aux distances réticulaires suivantes :

FFF 9,62; FF 3,36; F 3,19; FF 3,02; FF 2,79; F 2,06; F 2,04; f 1,34 Å.

Pour les pélargonates et caprates, bien que les clichés soient différents pour divers échantillons d'un même alcanoate, il existe cependant des analogies. Des raies intenses semblent se déplacer entre certaines limites lorsqu'on passe d'un échantillon à un autre. A titre indicatif voici les positions limites de ces raies similaires :

Pélargonate : F 13,68-13,56 Å; FF 9,73-8,82 Å; F 8,59-8,02 Å.

Caprate : FF 14,82-14,59 Å; FF 9,96-9,74 Å; f 6,11-5,75 Å; F 4,48-4,16 Å.

Il est à noter qu'il existe d'autres raies caractéristiques particulières à certains échantillons, permettant leur identification et dont voici quelques valeurs :

Pélargonate : FF 4,40-4,22 Å; F 3,78 Å; f 3,65 Å.

Caprate : f 8,43 Å; f 7,32 Å.

Dans le cas des caprates cette méthode permet de suivre l'influence de l'élévation de température sur l'organisation du réseau de certains échantillons. Cette évolution se manifeste dès 60° où FF 14,82 Å tend vers 14,59 Å. A 180°, outre la raie FF 14,59 Å, il apparaît une raie à 7,32 Å.



A  $230^\circ$  on a FF 14,59, FF 9,74 et f 7,34 Å, ce qui correspond aux raies à grande distance d'un des échantillons non traité thermiquement. Ainsi le déplacement ou l'apparition de raies aux positions qu'elles occupent sur le spectre d'un des échantillons de départ fait penser à un polymorphisme.

Les spectres infrarouges ont été pris dans le nujol, sur un spectrographe « Perkin-Elmer modèle n° 237 », utilisé en monofaisceau. Cette technique est utilisée pour comparer les différents échantillons d'un même alcanolate. Pour l'acétate, les positions et profils des bandes d'absorption non

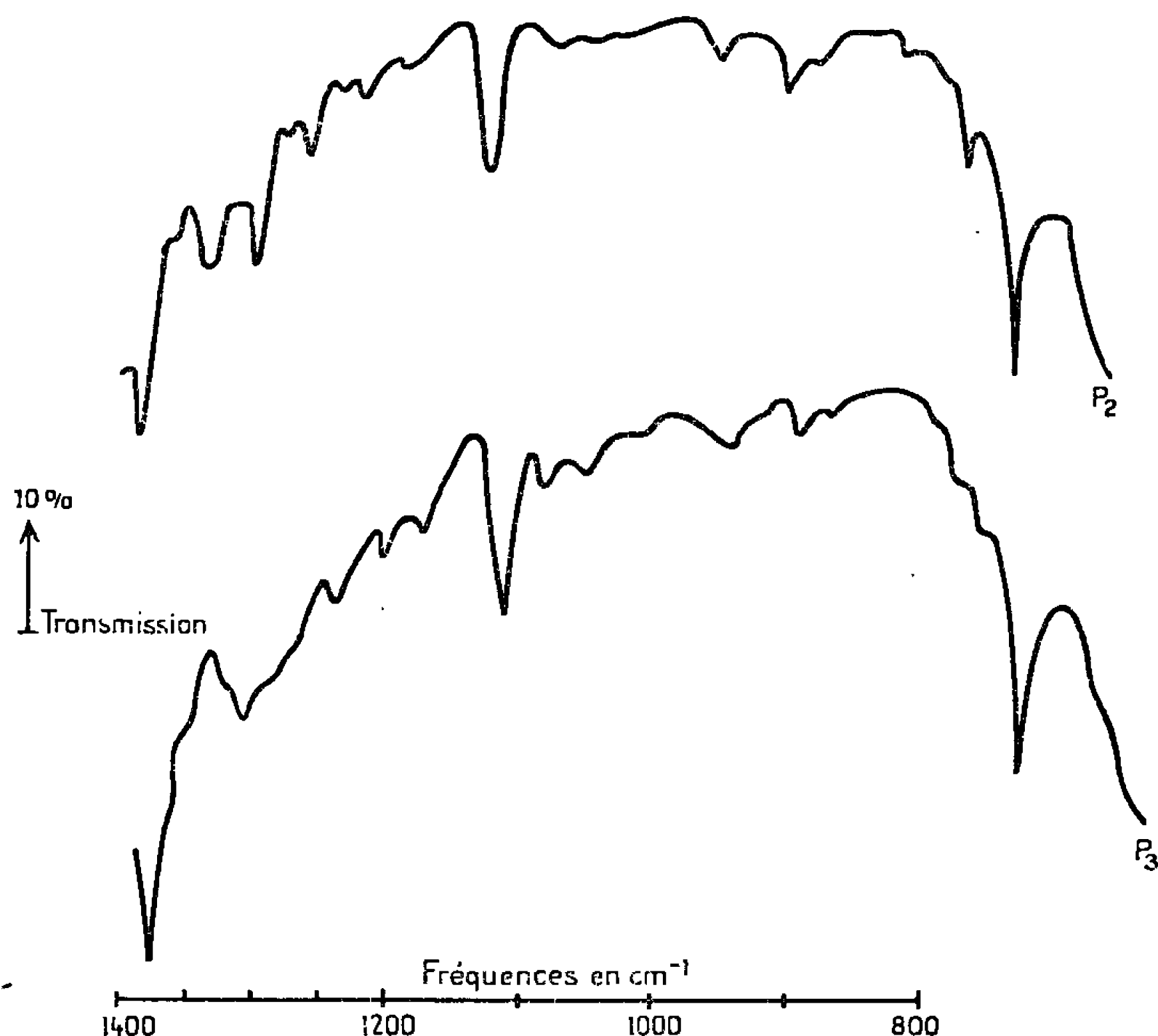


Fig. 1. — Spectre infrarouge des pelargonates.

masquées par la superposition du spectre du nujol correspondent à celles observées par Lecomte [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)]. Pour les pélargonates et caprates, il est difficile d'identifier les bandes en raison de la multiplicité des modes de vibrations, cependant il est possible de constater des différences entre deux échantillons d'un même alcanolate, surtout dans la région : 1400-1100 cm<sup>-1</sup>, région de vibration de déformation des groupes CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH. Ces vibrations particulièrement sensibles à l'environnement sont susceptibles de mettre en évidence des particularités de structure telles des isoméries par ramification de la chaîne qui conduisent à des groupements : gemdiméthyl, isopropyl, tertiobutyl, qui ont des fréquences de vibration propre. Par exemple, dans le cas des pélargonates (fig. 1), il semble qu'il y ait dédoublement de la bande aux environs de 1300 cm<sup>-1</sup> en bandes de même intensité situées à 1330 et 1295 cm<sup>-1</sup>. Cette



différence domine l'ensemble du spectre dans cette région mais il ne nous a pas été possible de définir ainsi la nature de la supposée ramification.

Les analyses thermiques différentielles ont été réalisées sur un appareil Netzsch à la vitesse de chauffe de  $5^{\circ}/\text{mn}$  à l'air ou sous argon (débit : 1 l/h).

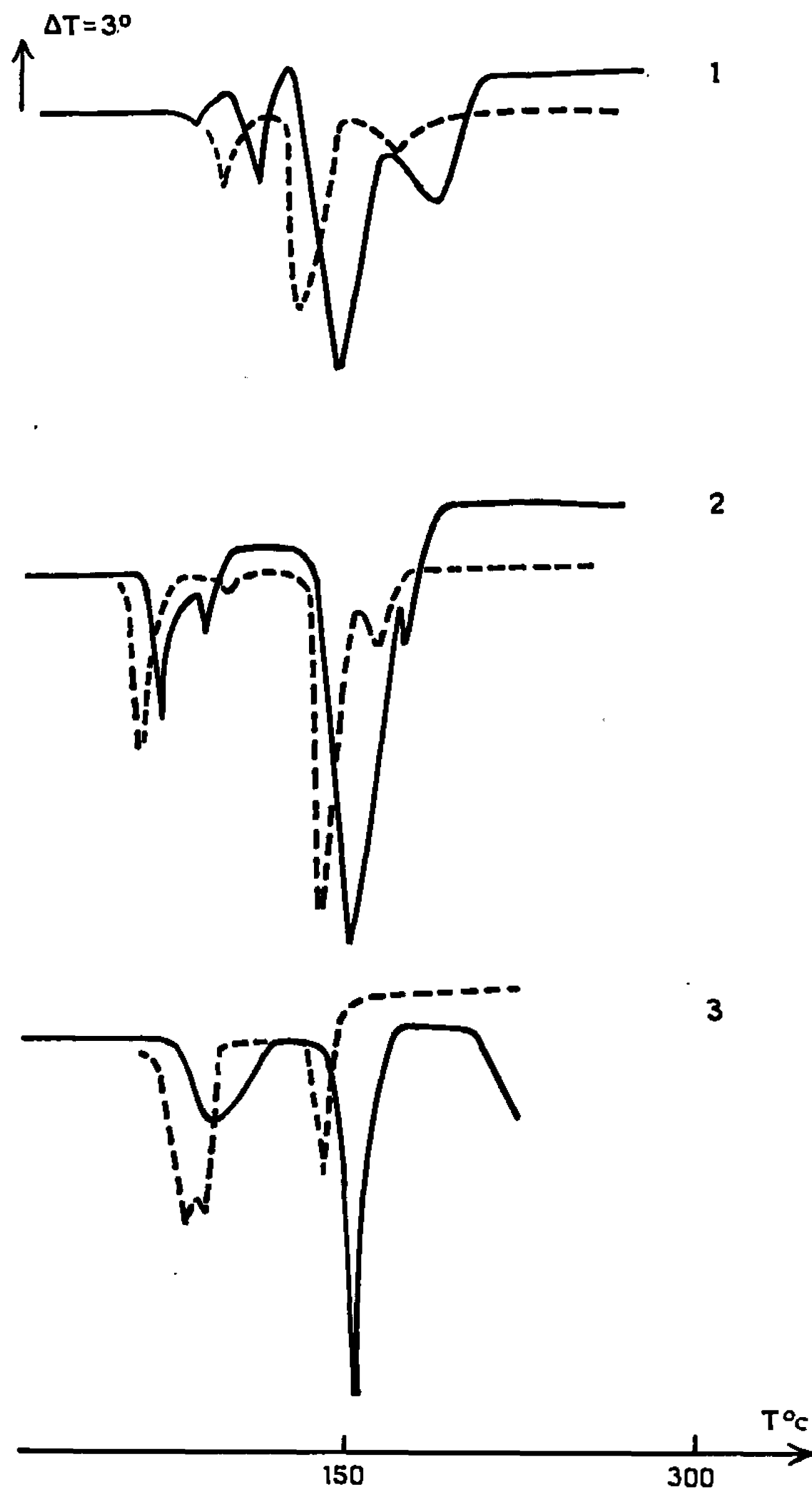


Fig. 2. — Analyse thermique différentielle des pelargonates à l'état anhydre.

— air;  
 ---- gaz neutre.

La substance de référence est le carbure de silicium qui sert également de diluant à 50 % pour les échantillons. Les prises d'essai sont de 100 mg environ. Cette méthode nous sert à détecter les transformations possibles des alcanates anhydres avant la température de décomposition. Les échanges calorifiques sont tous endothermiques. Une fusion est observée pour tous les alcanates : acétate à  $210^{\circ}$ ; pélargonates à  $132$  ou  $150^{\circ}$ ; caprates à  $130$  ou  $146^{\circ}$ .



Ces températures montrent qu'il y a pluralité des formes de départ pour les pélargonates et caprates. Pour ces deux derniers l'allure des diagrammes varie avec l'atmosphère et surtout en passant d'un échantillon à un autre, exemple : pélargonates (*fig. 2*). Cette remarque semble rejoindre celle qu'on a pu faire au cours des examens radiocristallographiques et confirmer l'hypothèse de transformations de structure, donc de polymorphisme.

Des mesures de susceptibilités magnétiques ont été faites par la méthode de Faraday, à champ constant, en opérant à point fixe dans l'intervalle de température 77-292°K, les forces agissant sur l'échantillon étant mesurées par une balance automatique à déplacement compensé, modèle Cahn (\*). La constante de l'appareil est déterminée en prenant le sel de Mohr comme substance étalon. Les prises d'essai sont de l'ordre de 30 mg. Les susceptibilités mesurées sont des susceptibilités moyennes, les sels étant finement broyés. La systématique de Pascal est adoptée pour calculer la correction due au diamagnétisme.

Pour chaque composé le tracé de la courbe  $1/\chi = f(T^{\circ}\text{K})$ ,  $\chi$  étant la susceptibilité moyenne, nous permet de déterminer la constante de Curie C, puis le moment magnétique  $\mu = 2,827 \sqrt{\chi T}$  avec  $\chi = C/(T - \theta)$ . On constate que tous ces composés suivent la loi de Curie,  $\theta$  restant dans les limites des valeurs admises (\*\*). Le tableau I renferme l'ensemble des résultats.

TABLEAU I.

Composé.	$\mu$ .	$\theta(^{\circ}\text{K})$ .
Acétate.....	5,76	—11
Pélargonates.....	5,7	—27
	4,95	—8
Caprates.....	5,93	—17
	5,08	—8

Pour l'acétate on retrouve la valeur indiquée dans la littérature (\*). L'acétate et certains pélargonates et caprates ont un moment en accord avec l'existence de 5 électrons célibataires propres aux sels du manganèse divalent. En effet, dans ce cas, le moment calculé par la relation  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  avec  $n = 5$  est 5,9 magnétons de Bohr. Par contre d'autres pélargonates et caprates ont un moment nettement inférieur aux précédents et qui serait plus proche de l'hypothèse de composés à 4 électrons célibataires.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(1) MOREAU et DUPUY, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2242.(2) LAUNAY, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.(3) RAO, *Chemistry applications of infrared spectroscopy*, 1963.(4) LECOMTE, DUVAL et DOUVILLE, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 1.(5) OLIVIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.(6) BHATNAGAR et SHARMA, *Phil. Mag. J. Se.*, 22, 1936, p. 409.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'isomérisation thermique des nitrooléfines.*  
 Note (\*) de MM. MICHEL BOURILLOT, PAUL ROSTAING et GÉRARD DESCOTES,  
 présentée par M. Charles Dufraisse.

L'isomérisation des nitrooléfines conjuguées en nitrooléfines non conjuguées est étudiée en fonction de la position des substituants alcoyle sur la chaîne. L'influence des solvants est précisée. L'ordre et l'énergie d'activation de cette réaction d'isomérisation sont donnés dans le cas du méthyl-2 nitro-1 propène-1 (I;  $R' = CH_3$ ;  $R = R'' = H$ ).

Une Note antérieure <sup>(1)</sup> signalait la formation de nitroaldéhydes éthyléniques (IV) et (V) par condensation thermique entre nitrooléfines (I + II) et l'acroléine. En vue d'étudier le mécanisme de cette réaction, il était

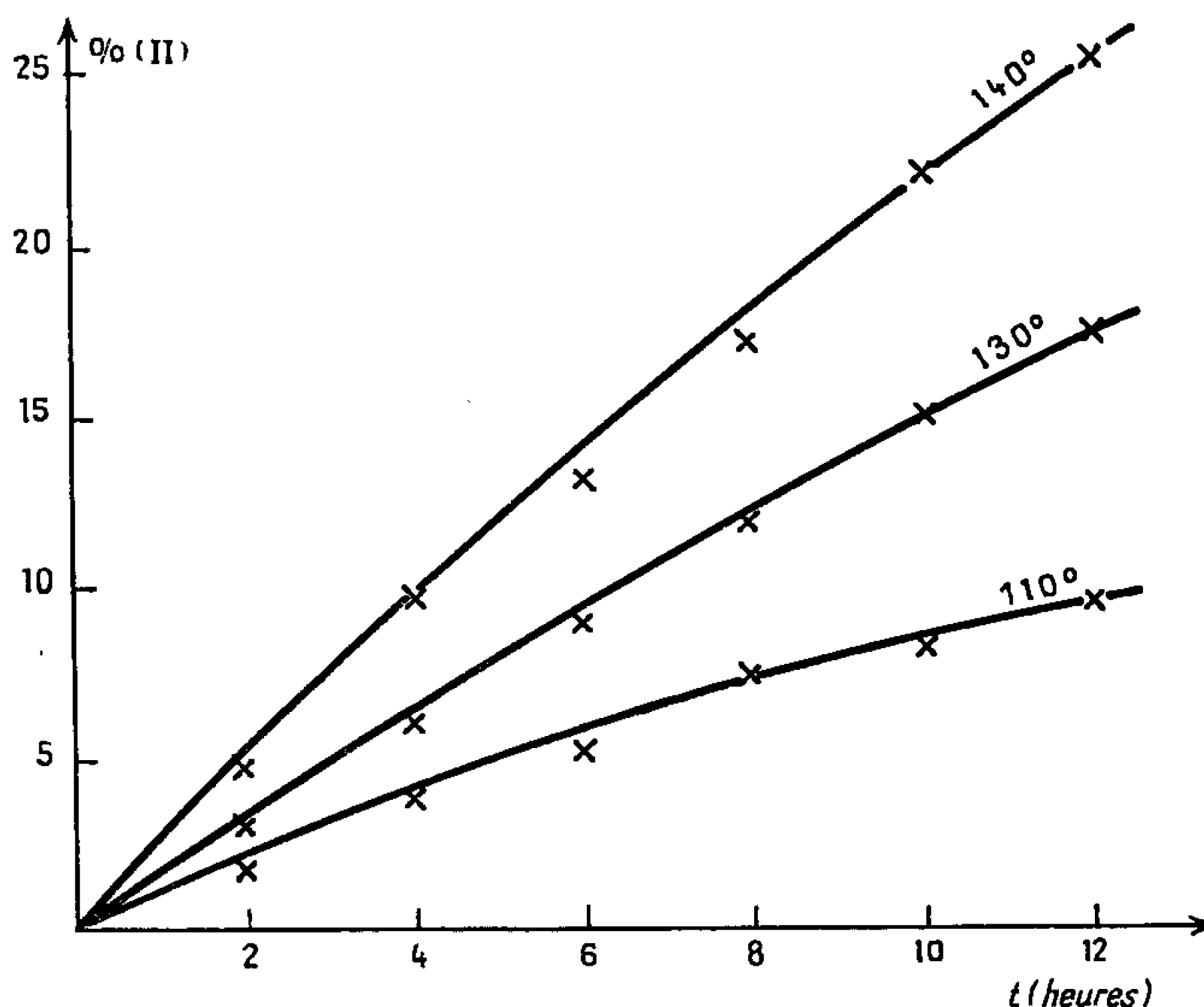
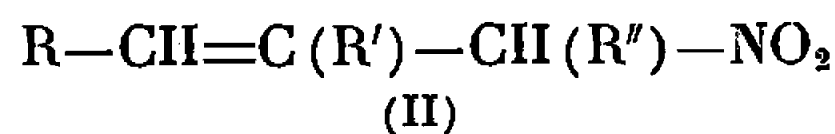
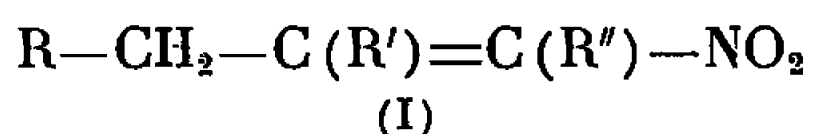


Fig. 1.

nécessaire de préciser la stabilité thermique des nitrooléfines conjuguées (I).



Le tableau I indique les pourcentages des formes conjuguées (I) et non conjuguées (II) obtenus à différentes températures en présence de toluène après 8 h de chauffage :

TABLEAU I.

Nitrooléfine.	T (°C).	% (I).	% (II).
(I) $R = R' = R'' = H$ .....	110 (*)	100	0
(I) $R = CH_3$ ; $R' = R'' = H$ .....	140	86	14
(I) $R' = CH_3$ ; $R = R'' = H$ .....	140	75	25
(I) $R'' = CH_3$ ; $R = R' = H$ .....	140	100	0
(I) $R' = R'' = CH_3$ ; $R = H$ .....	140	90	10

(\*) Polymérisable aux températures supérieures.



Les nitrooléfines sont aisément séparées par chromatographie en phase vapeur et leur structure conjuguée (I) ou non (II) est confirmée par les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire. Les formes *trans* sont généralement obtenues du fait de leur plus grande stabilité.

D'après ce tableau, on remarque que les taux d'isomérisation sont les plus élevés pour les nitrooléfines (I) comportant un substituant en  $\beta$  du groupement nitré. Les nitrooléfines non ramifiées ne s'isomérisent pas.

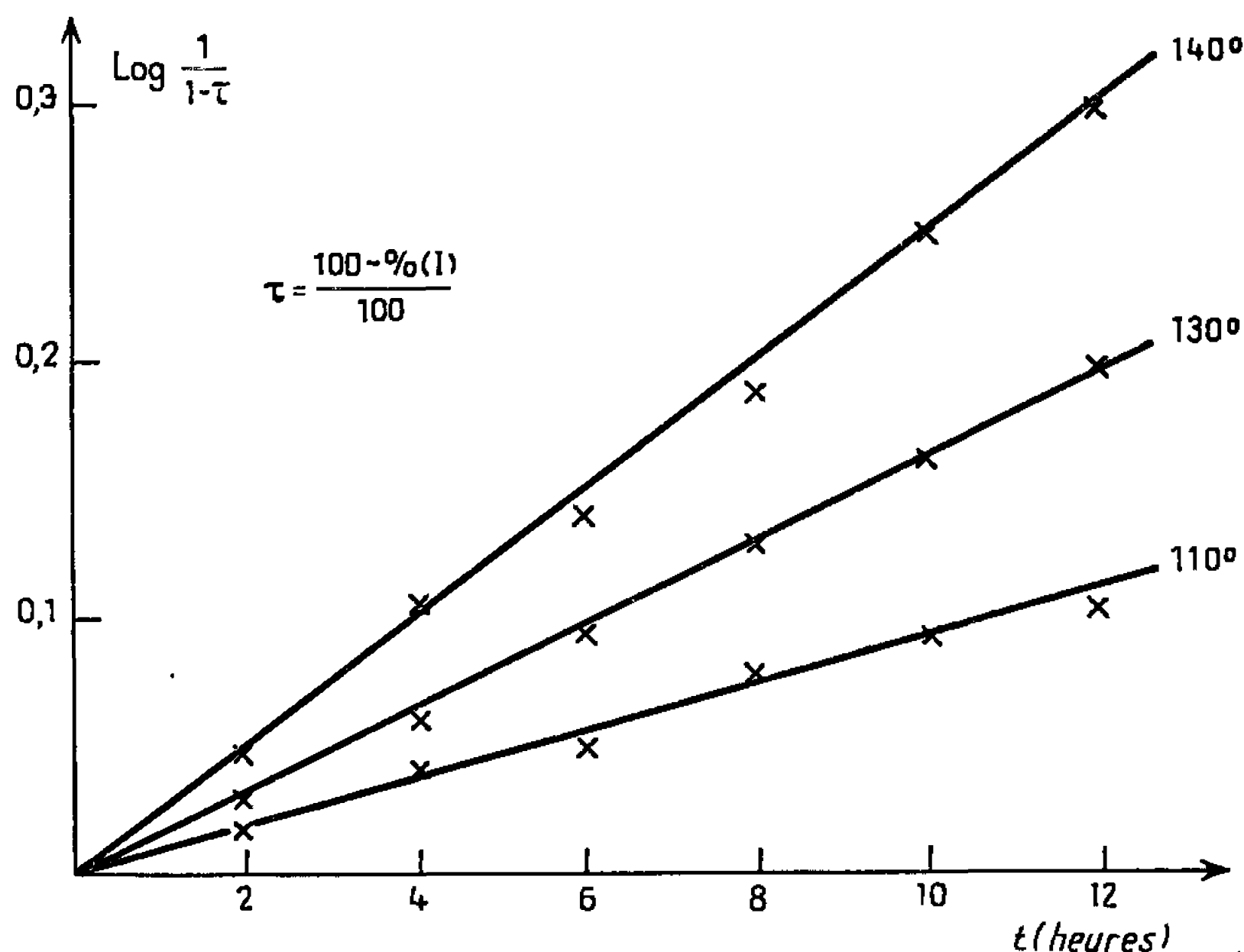
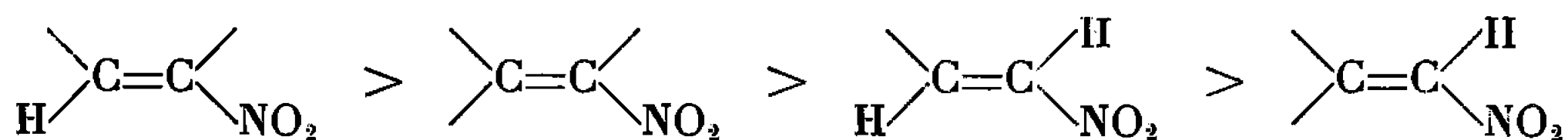


Fig. 2.

L'ordre de stabilité des nitrooléfines est donc le suivant :



L'étude plus approfondie du mécanisme d'isomérisation a été réalisée sur la nitrooléfine qui subissait le plus facilement cette réaction à savoir le méthyl-2 nitro-1 propène-1 (I;  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}=\text{R}''=\text{H}$ ).

TABLEAU II.

Solvant.	T (°C).	% (I).	% (II).
Cyclohexane.....	140	83	17
Benzène.....	140	80	20
Toluène.....	140	75	25
Acétonitrile.....	140	75	25
Dioxanne.....	140	67	33
DMSO.....	25	68	32
HMTP.....	25	52	48

a. *Influence du solvant.* — Le taux d'isomérisation de (I) en (II) croît avec le caractère donneur du solvant comme le montre le tableau II.



Les solvants comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'hexaméthylphosphotriamide (hexamétopol ou HMTP) permettent d'augmenter sensiblement ce taux même à des températures ordinaires. Les essais réalisés à des températures plus élevées conduisent à des polymérisations.

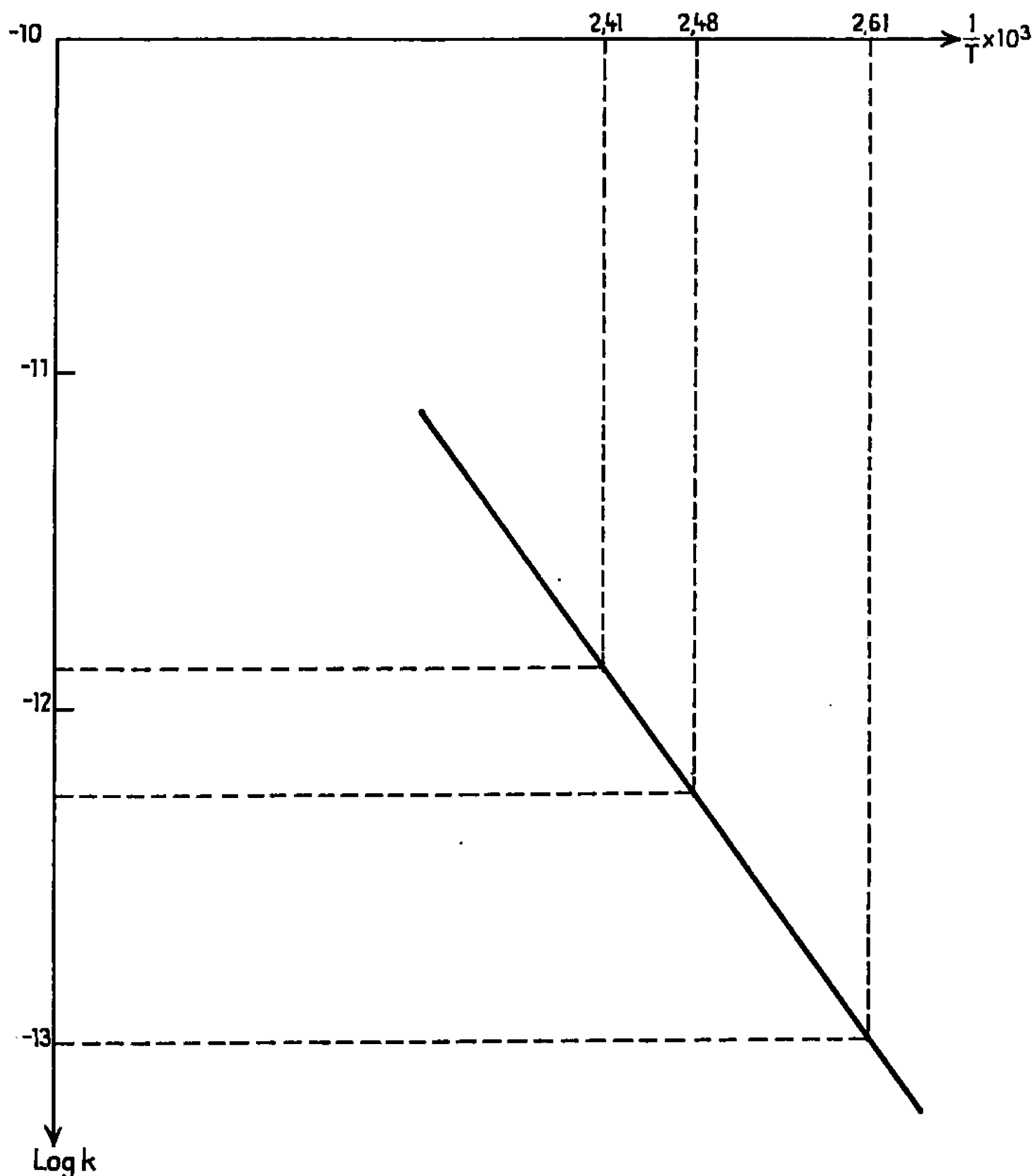


Fig. 3.

*b. Cinétique.* — La cinétique de la réaction a été étudiée à diverses températures (110, 130 et 140°C). Les figures 1, 2 et 3 montrent les vitesses d'obtention de (II) et le graphique d'Arrhénius obtenu d'après les valeurs de Log K suivantes :

$$\begin{aligned} 110^\circ\text{C} : K_1 &= 2,29 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} ; \\ 130^\circ\text{C} : K_2 &= 4,47 \quad \text{»} \quad ; \\ 140^\circ\text{C} : K_3 &= 6,85 \quad \text{»} \quad . \end{aligned}$$

Ces données permettent de préciser l'ordre 1 de cette réaction d'isomérisation et de calculer la chaleur d'activation de 11 kcal/mole.

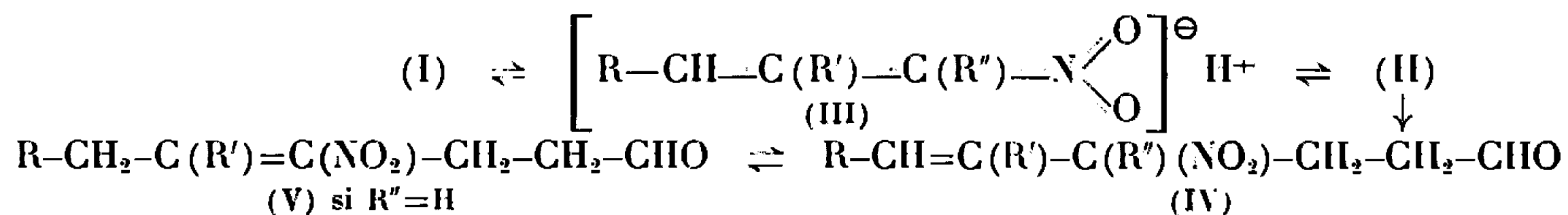
*Conclusion.* — Ces résultats expérimentaux montrent que les nitrooléfinés (I) présentent une forme délocalisée (III) favorisée par les solvants aprotiques donneurs. La formation du carbanion est favorisée pour les



substituants alcoyle en  $\beta$  du  $\text{NO}_2$ . L'ordre de stabilité de ces carbanions suit, sensiblement celui qu'ont indiqué récemment Agami, Andrac-Taussig et Prévost <sup>(2)</sup> dans le cas des oléfines.

La forme (III) permet, en outre, d'expliquer la condensation des nitro-oléfines avec l'acroléine pour donner (IV) et (V). L'étude chromatographique de cette condensation réalisée en fonction du temps permet de montrer que seule la forme (II) réagit avec l'aldéhyde insaturé.

Cette étude qui fera l'objet d'un prochain mémoire permet de proposer le schéma réactionnel suivant pour la formation des composés (IV) et (V) :



(\*) Séance du 7 mars 1966.

<sup>(1)</sup> M. BOURILLOT et G. DESCOTES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3107.

<sup>(2)</sup> C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG et C. PREVOST, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4770; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 173.

(Laboratoire de Chimie organique, E.S.C.I.L.,  
93, rue Pasteur, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétique d'hydrolyse alcaline des dicarbéthoxy-1.2 cyclobutanes cis et trans et des diméthyl-2.3 succinates d'éthyle méso et thréo*. Note (\*) de M. RENÉ GELIN, M<sup>me</sup> SUZANNE GELIN et M. CHRISTIAN BOUTIN, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des vitesses d'hydrolyse des diesters éthyliques cyclobutaniques *cis* et *trans* et diméthylsucciniques méso et thréo, ainsi que celles des monoacides monoesters correspondants, permet de proposer une structure diaxiale pour le dicarbéthoxy-1.2 cyclobutane *trans*.

De nombreuses études physicochimiques ou chimiques [(<sup>1</sup>) à (<sup>7</sup>)] de composés cyclobutaniques, semblent indiquer que le cycle du cyclobutane n'est pas plan, dans ses dérivés.

Au cours de la préparation des monoacides monoesters-1.2 cyclobutaniques, nous avons constaté une grande différence dans les vitesses d'hydrolyse des deux diesters *cis* et *trans*. D'après Ingold (<sup>8</sup>), Swirbely et Kuchter (<sup>9</sup>) le rapport  $k_1/k_2$  des constantes d'hydrolyse de diesters varie linéairement en fonction de  $1/r$ ,  $r$  étant la distance des deux groupements carboxylates. La structure des diméthyl-2.3 succinates d'éthyle étant connue (<sup>22</sup>), une étude comparative des cinétiques d'hydrolyse avec les diesters cyclobutaniques devrait permettre d'en déterminer la conformation.

*a. Préparation des esters.* — Les dicarbéthoxy-1.2 cyclobutanes ont été synthétisés selon Perkin (<sup>12</sup>) pour le *cis* et selon Buchman (<sup>13</sup>) pour le *trans*. La préparation des monoacides monoesters correspondants a été décrite dans une Note précédente (<sup>14</sup>). Les diméthyl-2.3 succinates d'éthyle méso et thréo et leurs monoacides monoesters ont été obtenus par la méthode de Bone et Sparkling (<sup>15</sup>). Linstead et Walley (<sup>16</sup>) ont précisé la structure de ces composés.

La pureté des diesters et des monoacides, après estérification par le diazométhane, a été vérifiée par C. P. V. L'estérification des diacides après hydrolyse, montre qu'il ne se produit aucune épimérisation dans le milieu réactionnel.

*b. Constantes de vitesse.* —  $k_2$  est déterminé par l'étude cinétique de l'hydrolyse alcaline des monoacides monoesters dans des conditions équimoléculaires (<sup>10</sup>).

Parmi les nombreuses méthodes de calcul proposées pour  $k_1$ , nous avons choisi celle de Widquist (<sup>11</sup>).

*c. Conditions opératoires.* — Nous avons utilisé une solution de soude  $\approx 0,05$  N dans un mélange (eau, 3 vol; dioxanne, 1 vol), contenant 15 g/l de KCl pour éliminer les effets de force ionique (<sup>17</sup>).



## d. Résultats expérimentaux :

Diesters éthyliques.	°C.	$k_1$ (l.mole <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (l.mole <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ).	$\frac{k_1}{k_2}$
Cyclobutane-1.2 <i>cis</i> . . . . .	10	21.10 <sup>-3</sup>	0,56.10 <sup>-3</sup>	37
	15	29 »	0,75 »	38
	20	35 »	1,11 »	32
	25	47 »	1,32 »	36
Cyclobutane-1.2 <i>trans</i> . . . . .	10	121.10 <sup>-3</sup>	21.10 <sup>-3</sup>	5,7
	15	164 »	28 »	5,7
	20	188 »	33 »	5,5
	25	236 »	50 »	4,7
Diméthyl-2.3 succinate méso . . . . .	10	1,59.10 <sup>-3</sup>	0,31.10 <sup>-3</sup>	5,1
	15	2,22 »	0,41 »	5,4
	20	3,21 »	0,51 »	6,2
	25	4,39 »	0,68 »	6,3
Diméthyl-2.3 succinate thréo . . . . .	10	2,75.10 <sup>-3</sup>	0,44.10 <sup>-3</sup>	6,1
	15	3,73 »	0,61 »	6,0
	20	4,77 »	0,80 »	6,0
	25	6,30 »	1,02 »	6,2

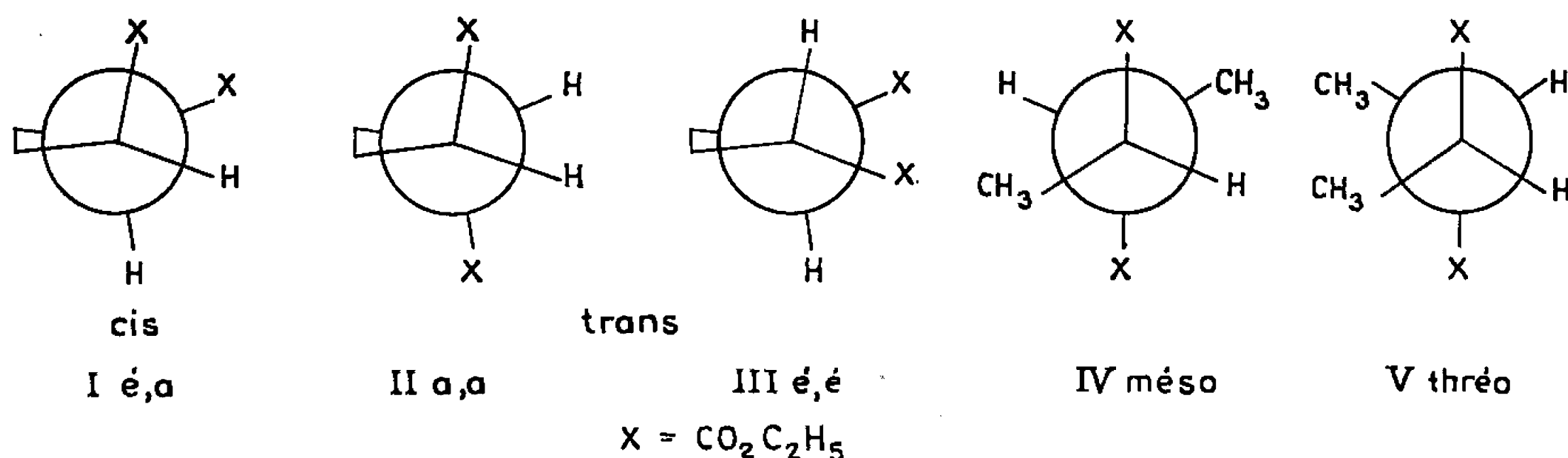
	$E_{act}$ (cal).	$\Delta H^\ddagger$ à 25° (cal).	$\Delta G^\ddagger$ à 25° (cal).	$\Delta S^\ddagger$ à 25° (u. é.).
Carboxy-1 carbéthoxy-2 cyclobutane <i>cis</i> . . . . .	10 050	9 640	21 347	—39
Carboxy-1 carbéthoxy-2 cyclobutane <i>trans</i> . . . . .	9 600	9 010	19 198	—34
Dicarboxy-1.2 cyclobu- tane <i>cis</i> . . . . .	9 370	8 780	19 236	—35
Dicarboxy-1.2 cyclobu- tane <i>trans</i> . . . . .	7 200	6 610	18 278	—39
Carboxy-2 carbéthoxy-3 butane érythro . . . . .	8 680	8 090	21 734	—45,7
Carboxy-2 carbéthoxy-3 butane thréo . . . . .	9 350	8 760	21 500	—42,7
Dicarbéthoxy-2.3 butane méso . . . . .	12 340	11 750	20 644	—29,8
Dicarbéthoxy-2.3 butane thréo . . . . .	9 800	9 210	20 427	—37,6

On constate que le rapport  $k_1/k_2$  du dicarbéthoxy-1.2 cyclobutane *trans* est beaucoup plus faible que celui du *cis* et qu'il est sensiblement le même que celui des deux diesters succiniques. Ceci tendrait à prouver que les deux groupements carboxylates occupent dans les trois cas des positions analogues l'un par rapport à l'autre.

Le diester cyclobutanique *cis* (I) ne peut être qu'équatorial-axial, le *trans* par contre peut-être équatorial-équatorial (III) ou axial-axial (II). En position é.-é. la distance entre les deux groupements carboxylates est très voisine de celle qui les sépare en position *cis* e.-a. ce qui n'expliquerait pas la différence des rapports  $k_1/k_2$ . En position a.-a. par contre, ils se trouvent beaucoup plus éloignés. Cette structure diaxiale est très voisine de celle des diesters succiniques méso et thréo, présentant les groupements carbéthoxys en position antiparallèle, ce qui explique l'égalité



des rapports  $k_1/k_2$ . Il n'y a donc que les positions diaxiales par rapport au cycle déformé qui conviennent. Une conformation analogue a également été proposée pour l'acide cyclohexane-1.2 dicarboxylique *trans* [(<sup>18</sup>), (<sup>19</sup>), (<sup>20</sup>)] et pour son diester (<sup>20</sup>).



Les constantes cinétiques de l'épimère *trans* sont beaucoup plus élevées que celles du *cis* :  $k_1 \text{ trans} \approx 50 k_1 \text{ cis}$ ;  $k_2 \text{ trans} \approx 38 k_2 \text{ cis}$ . Dans l'épimère *trans*, les groupements carbéthoxys étant plus dégagés du plan du cycle, la gêne stérique est moins grande, l'ion  $\text{OH}^-$  attaque plus facilement le groupement ester et la vitesse est plus grande. Les valeurs absolues des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  des deux diesters cyclobutaniques sont beaucoup plus élevées que celles des diméthylsuccinates; ceci peut être dû à l'encombrement stérique plus important pour les esters succiniques où la rotation libre est permise, que pour les esters cyclobutaniques de structure rigide. Il faut encore noter que la vitesse d'hydrolyse de l'ester méso (IV) est environ 1,5 fois plus faible que celle du thréo (V). L'examen des formules IV et V montre une plus grande facilité d'attaque pour le thréo. Signalons que Bone (<sup>21</sup>) avait déjà constaté que l'isomère thréo s'estérifiait plus vite que le méso.

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. WILSON et D. GOLDHAMER, *J. Chem. Ed.*, 40, 1963, p. 504.

(<sup>2</sup>) H. P. LEMAIRE et R. L. LIVINGSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5732.

(<sup>3</sup>) E. GOLDISH, *J. Chem. Ed.*, 36, 1959, p. 408.

(<sup>4</sup>) G. W. RATHJENS, Jr. N. K. FREEMAN, W. D. GWINN et K. S. PITZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5634.

(<sup>5</sup>) G. W. RATHJENS et W. D. GWINN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5732.

(<sup>6</sup>) M. HARISPE, D. MEA, A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 885.

(<sup>7</sup>) N. L. ALLINGER et J. CONIA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4982.

(<sup>8</sup>) C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1375.

(<sup>9</sup>) W. J. SWIRBELY et A. D. KUCHTER, *J. Phys. Chem.*, 63, 1961, p. 1333.

(<sup>10</sup>) H. A. SMITH et T. FORT Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4000.

(<sup>11</sup>) S. WIDQUIST, *Act. Chem. Scand.*, 1950, p. 1216.

(<sup>12</sup>) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 79, 1894, p. 3343.

(<sup>13</sup>) E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, T. SKEI et M. J. SCHLATTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2696.



- (<sup>14</sup>) R. GELIN, S. GELIN et C. BOUTIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6393.
- (<sup>15</sup>) W. A. BONE et C. H. G. SPRANKLING, *J. Chem. Soc.*, 75, 1899, p. 852.
- (<sup>16</sup>) R. P. LINSTED et M. WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, 30, 1954, p. 3722.
- (<sup>17</sup>) E. A. S. CAWELL et N. B. CHAPMAN, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1413.
- (<sup>18</sup>) G. S. HAMMOND, *Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, 1956, p. 433.
- (<sup>19</sup>) D. H. R. BARTON et R. C. COOKSON, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 44.
- (<sup>20</sup>) N. B. CHAPMAN, J. SHORTER et K. J. TOYNE, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2543.
- (<sup>21</sup>) W. A. BONE, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 534.
- (<sup>22</sup>) L. EBERSON, *Act. Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 203.

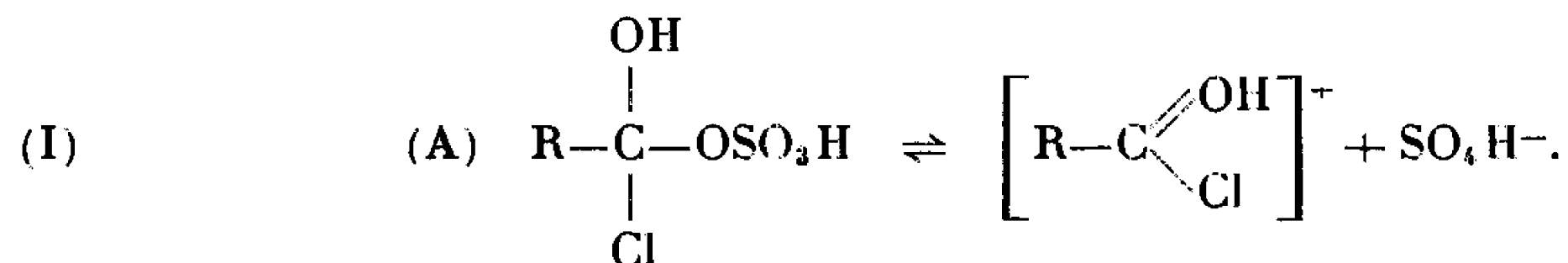
(Institut National des Sciences appliquées,  
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)



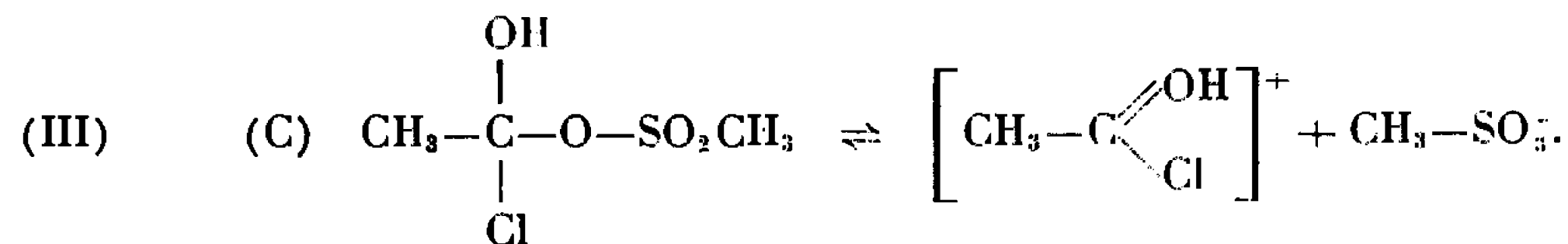
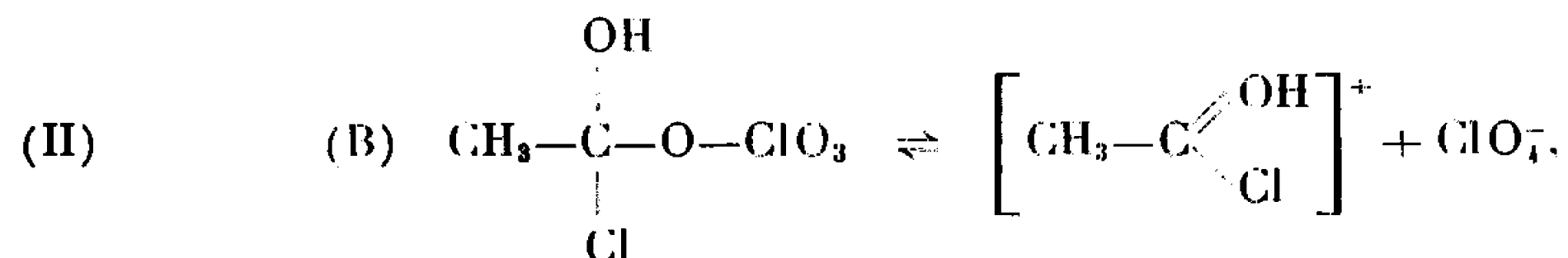
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des solutions d'halogénures d'acétyle et d'acides protoniques forts. Nature des espèces réactives dans les systèmes  $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{COCl}$  et  $\text{HSO}_3\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{COCl}$ .* Note (\*) de MM. **ROBERT CORRIU** et **GUY DABOSI**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes intégrées des cinétiques d'acétylation du noyau aromatique par les systèmes  $\text{CH}_3\text{COCl-HClO}_4$  et  $\text{CH}_3\text{COCl-HSO}_3\text{CH}_3$  se présentent avec une importante ordonnée à l'origine. En relation avec un travail précédent (1) il a été possible d'interpréter ce phénomène en supposant dans les deux systèmes étudiés l'existence d'un équilibre entre les ions halogénoacétyloxonium et un produit d'addition de l'acide sur l'halogénure d'acétyle.

Dans une Note précédente (1), nous avons mis en évidence un produit d'addition entre l'acide sulfurique et le chlorure de benzoyle. Le comportement très voisin des systèmes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl-SO}_3\text{H}_2$  et  $\text{CH}_3\text{COCl-SO}_3\text{H}_2$  vis-à-vis des composés aromatiques, nous a amenés à supposer l'existence de l'équilibre (I) dans les deux systèmes :



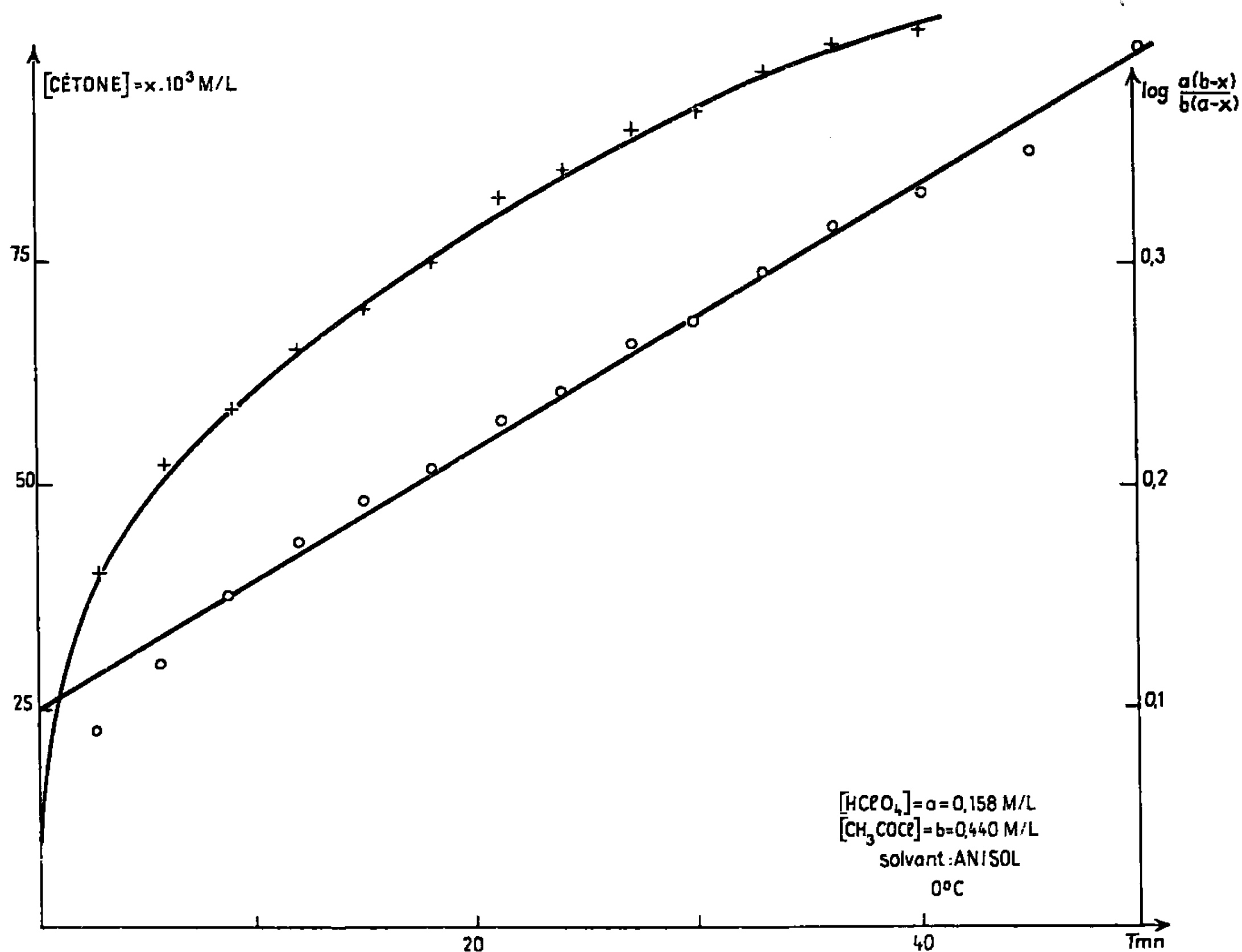
Si cette hypothèse est exacte, et si tous les acides protoniques forts ont le même comportement vis-à-vis des chlorures d'acide, on doit s'attendre à ce que les systèmes  $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{COCl}$  et  $\text{HSO}_3\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{COCl}$  présentent des cinétiques complexes d'acétylation des composés aromatiques. En effet, dans le cadre de ces hypothèses les équilibres (II) et (III) représentent les structures de ces systèmes :



Il est permis de penser que les espèces (B) et (C) provoquent l'acétylation par analogie à ce qui a été observé avec le perchlorate d'acétyle  $\text{CH}_3\text{COClO}_3$  [(3), (4)] et l'anhydride mixte méthanesulfonique acétique  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCOCH}_3$  [(5), (6)]. Ainsi ces systèmes devraient donc acétyler les composés aromatiques par l'intermédiaire de deux espèces réactives concurrentes : les ions chloroacétyloxonium et les produits (B) [ou (C)]. Il est donc normal d'attendre une cinétique complexe d'acétylation.



Avant d'aborder les mesures cinétiques nous avons vérifié que ni  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{HSO}_3\text{CH}_3$  d'une part ni les systèmes  $\text{CH}_3\text{COCl-HClO}_4$  ou  $\text{HSO}_3\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{COCl}$  d'autre part ne provoquaient de réaction autre que l'acétylation. Nous avons fait réagir à  $25^\circ\text{C}$  pendant 24 h,  $\text{HSO}_3\text{CH}_3$  et  $\text{HClO}_4$  sur les aromatiques suivants : benzène, toluène, anisol. Après décomposition à l'eau il est possible de récupérer la totalité de l'aromatique mis en réaction.



Par chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel on ne détermine que l'existence de l'aromatique. Nous avons ensuite fait réagir sur les mêmes aromatiques les systèmes  $\text{CH}_3\text{COCl-ClO}_4\text{H}$  et  $\text{CH}_3\text{COCl-HSO}_3\text{CH}_3$ . Seule la cétone et les produits de départ peuvent être isolés ou identifiés dans le mélange réactionnel.

TABLEAU I.

$K_{\text{acétylation}}$  [solvant  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (2 moles);  $T = -21^\circ$ ].

$K_{\text{exp}} \cdot 10^3$ $\text{l mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$	$\text{HClO}_4$ (moles).	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ (moles).
3,7.....	0,007 2	0,1
3,7.....	0,01	0,08
4,0.....	0,012	0,05
3,6.....	0,015	0,15
3,8.....	0,05	0,05



Les études cinétiques ont été faites en dosant par polarographie la cétone formée. La quantité de cétone obtenue est, dans tous les cas, inférieure à la quantité d'acide protonique introduit, on peut donc considérer que le processus n'est pas catalytique et que l'acide n'est pas régénéré au cours de la réaction. Les premiers essais ont été effectués sur l'anisol en utilisant le chlorure d'acétyle comme solvant (tableau I).

La figure montre que le tracé de la courbe intégrée présente une cassure très nette. La constante de vitesse a été déterminée à partir de la pente de la partie rectiligne. L'équation de vitesse peut s'écrire

$$V = k [(C_6H_5-OCH_3) (ClO_4H)] \quad \text{avec} \quad k = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} \mp 0,2 \cdot 10^{-2}.$$

Quant à  $h_0$  elle représente la valeur de l'ordonnée à l'origine, à laquelle correspond une concentration de cétone  $X_0$ .

Nous avons repris les mêmes expériences en utilisant l'anisol comme solvant. Les courbes cinétiques obtenues présentent la même allure : existence d'une ordonnée à l'origine. Quant à l'équation de vitesse correspondant à la partie rectiligne, elle peut s'écrire

$$V = k [(CH_3COCl) (\text{acide})],$$

avec

$$k = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} \mp 0,3 \cdot 10^{-2} \quad \text{pour } ClO_4H$$

et

$$k = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} \mp 0,05 \cdot 10^{-2} \quad \text{pour } CH_3SO_3H.$$

Les tableaux (II) et (III) représentent les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Solvant  $C_6H_5OCH_3$ ;  $T = 0^\circ$   
(2 moles).

$k_{\text{exp}} \cdot 10^2$ $\text{l mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$	$X_0$ (mol/l. $10^4$ ).	$CH_3COCl$ (moles).	$HClO_4$ (moles).
5.....	170	0,045	0,0216
4,4.....	180	0,06	0,0216
4,6.....	270	0,08	0,0216
4,6.....	250	0,1	0,0216
4,7.....	250	0,12	0,0216
4,7.....	280	0,15	0,0216
4,8.....	280	0,175	0,0216
4,2.....	340	0,218	0,0216
4,7.....	372	0,3	0,0216
4,4.....	205	0,1	0,0144
4,6.....	250	0,1	0,0216
4,7.....	400	0,1	0,036
4,5.....	520	0,1	0,05
4,5.....	550	0,1	0,072
4,3.....	700	0,1	0,1



TABLEAU III.  
Solvant  $C_6H_5OCH_3$ ;  $T = 0^\circ$   
(2 moles).

$K_{exp}^{(1)} \text{ mol}^{-1}, \text{mn}^{-1}.$	$X_0$ (mol/l. $10^4$ ).	$CH_3COCl$ (moles).	$HCH_3SO_3$ (moles).
3 .....	340	0,08	0,2
2,6 .....	340	0,1	0,2
2,6 .....	380	0,12	0,2
2 .....	450	0,15	0,2
2,2 .....	450	0,17	0,2
2,1 .....	450	0,2	0,2
	200	0,1	0,1
	340	0,1	0,2
	540	0,1	0,3
	920	0,1	0,5

Les valeurs de  $X_0$  sont, dans les deux cas directement proportionnelles à la concentration en acide mis en réaction. Ces résultats semblent donc montrer que la réaction s'effectue d'abord rapidement par l'intermédiaire d'une des deux espèces puis qu'elle continue ensuite plus lentement avec l'autre. On trouve une confirmation de ce fait en étudiant les cinétiques d'acétylation par les systèmes  $CH_3COCl-SO_4H_2$ ,  $CH_3COCl-ClSO_3H$  et  $CH_3COCl-FSO_3H$ . En effet, la quantité de cétone formée en une minute reste ensuite constante au cours du temps. Notons que dans le cas des trois derniers systèmes étudiés il existe aussi parallèlement à l'acétylation très rapide et limitée, une réaction de sulfonation progressive. Le fait que cette réaction rapide d'acétylation se retrouve dans tous les cas permet de penser qu'elle est due à l'ion chloroacétyloxonium qui est la seule espèce commune à la totalité des systèmes étudiés.

Quant à la réaction dont on détermine l'équation de vitesse dans le cas des systèmes  $ClO_4H-CH_3COCl$  et  $CH_3SO_3H-CH_3COCl$ ; elle est due aux espèces (B) et (C), ce qui est en parfait accord avec l'équation cinétique. Les équilibres du type (I), (II) et (III) semblent donc représenter la structure des solutions d'acides protoniques forts et d'halogénures d'acétyle. Nous nous proposons de confirmer ce point de vue en étudiant le comportement des fluorures et bromures d'acétyle, en considérant les cinétiques de sulfonation par les systèmes  $RCOX-H_2SO_4$ , et enfin en essayant de démontrer l'existence des espèces du type (A), (B), (C) par leurs réactions sur des oléfines.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) R. CORRIU, C. COSTE et G. DABOSI, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3632.

(<sup>2</sup>) R. CORRIU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 821.

(<sup>3</sup>) H. BURTON et P. F. G. PRAILL, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 837.

(<sup>4</sup>) P. F. G. PRAILL, *Acylation reactions*, Pergamon Press, 1963, p. 16.

(<sup>5</sup>) A. CASADEVALL, A. COMMEYRAS et R. CORRIU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1758.

(<sup>6</sup>) A. COMMEYRAS, *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1965.

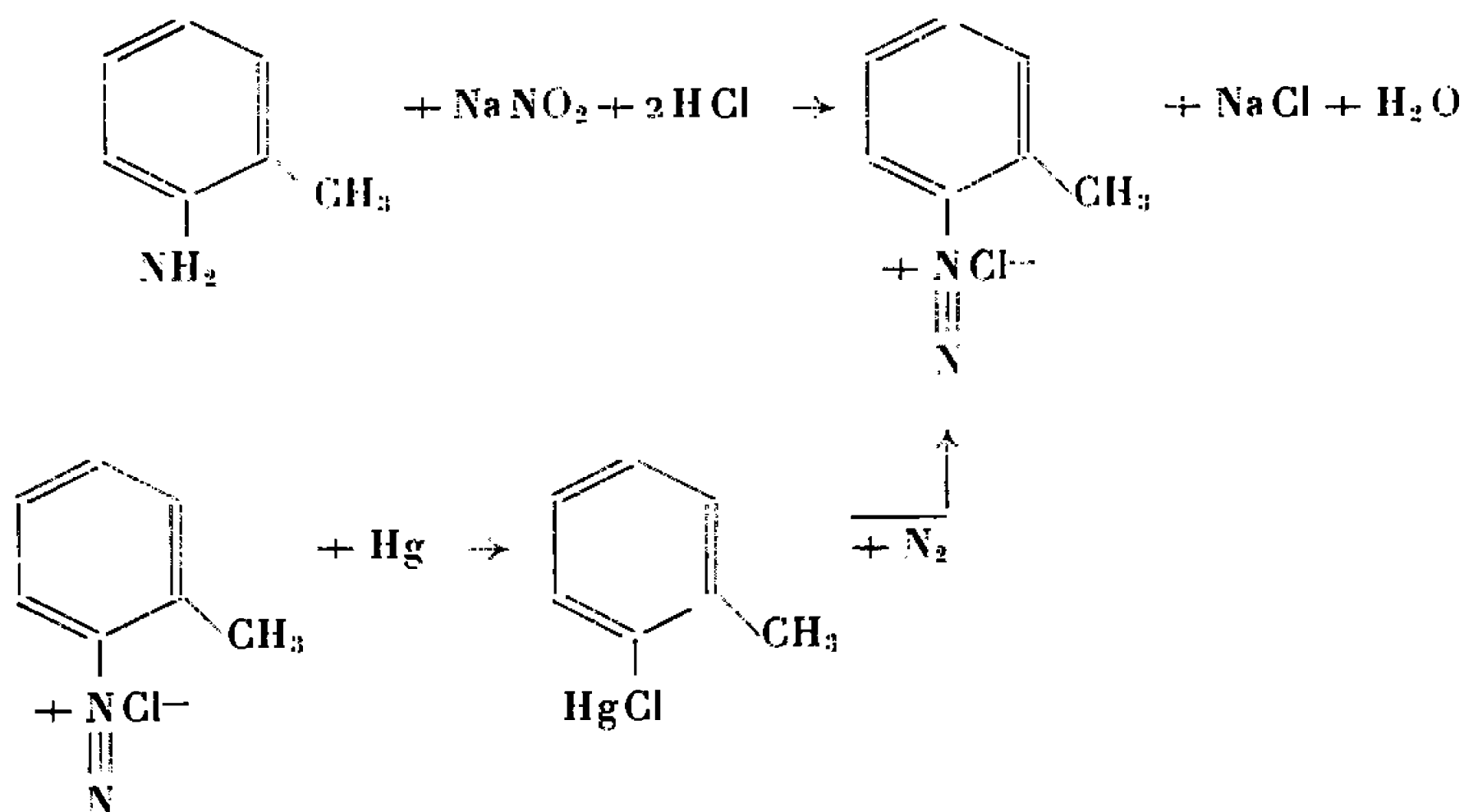


CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'un bis-(diméthylamino)-phényl-borane-ortho substitué auto-chélaté*. Note (\*) de M. MICHEL FRANÇOIS, présentée par M. Georges Champetier.

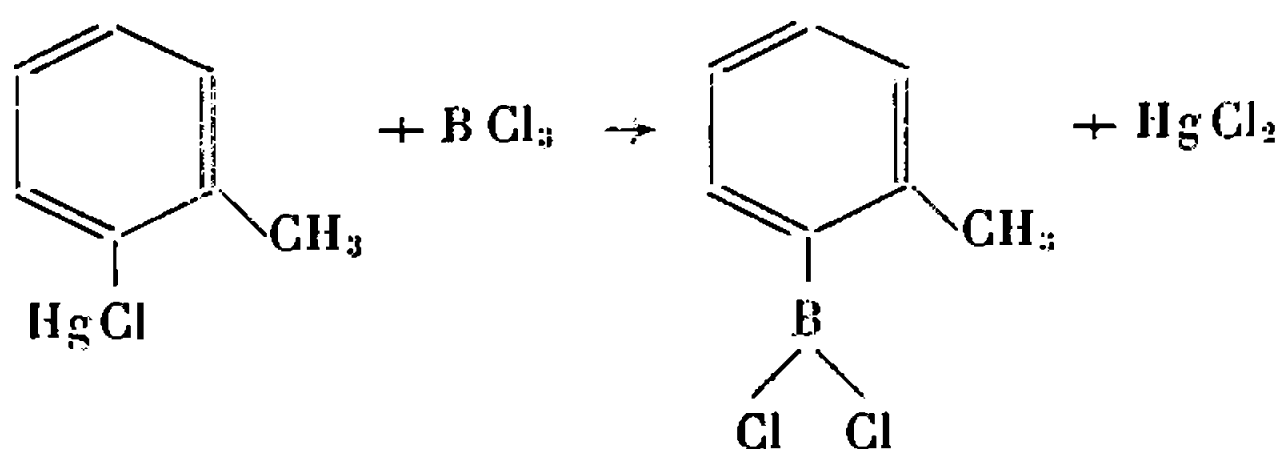
Une série de réactions, à partir de l'*o*-toluidine, conduit aux préparations successives du chlorure d'*o*-tolylmercure, du dichloro-*o*-tolylborane, du dichloro-*o*-bromobenzylborane et du bis-(diméthylamino)-*o*.N-diméthylbenzylaminoborane, hydrolysable en l'acide boronique correspondant.

En vue de préparer des polycondensats contenant du bore et stables à l'hydrolyse, nous avons été amené à préparer un monomère boré de type dit « scorpion », c'est-à-dire présentant une liaison de coordination qui complète l'octet de l'atome bore. En effet, cette chélation interne a l'avantage de stabiliser les liaisons B—O—C des polyesters formés ultérieurement par action des diols sur ce monomère boré.

1. *Chlorure d'o-tolylmercure*. — Des deux méthodes de préparation proposées [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], celle de Mac Clure et Lowy est apparue la plus rapide et de meilleur rendement (43 %) à condition d'opérer la mercuration entre 5 et 10° et d'extraire le sel par l'acétone à chaud.



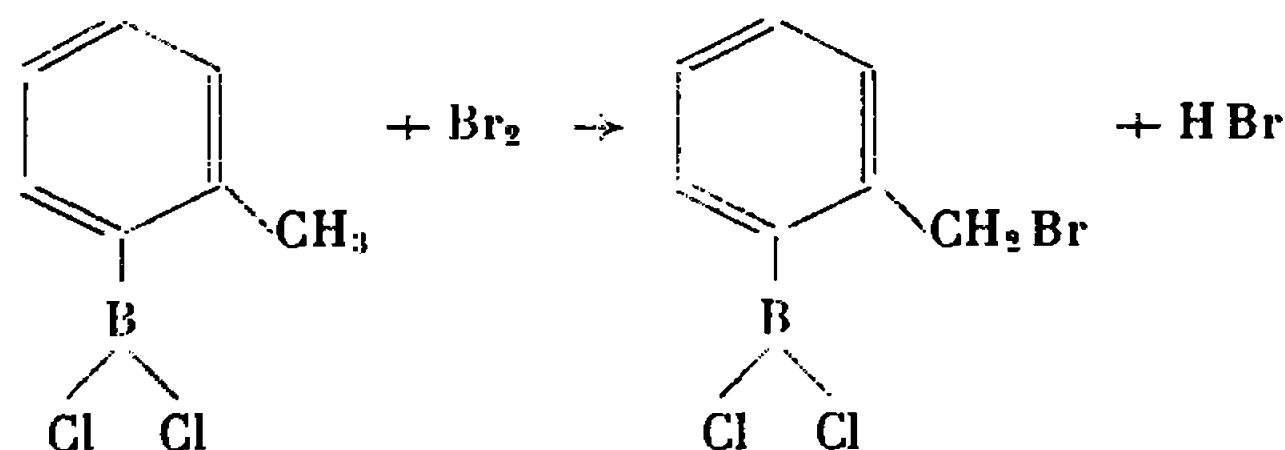
2. *Dichloro-o-tolylborane*. — Sa préparation se fait suivant la réaction générale proposée par Gerrard (<sup>3</sup>), à condition d'opérer en solution toluénique à 100° et de filtrer le chlorure mercurique formé dès que le milieu réactionnel est revenu à température ordinaire, pour que le rendement soit le meilleur (71 %) :





C'est un liquide incolore, noircissant à l'air, hydrolysable, bouillant à 32° sous 0,1 mm de mercure.

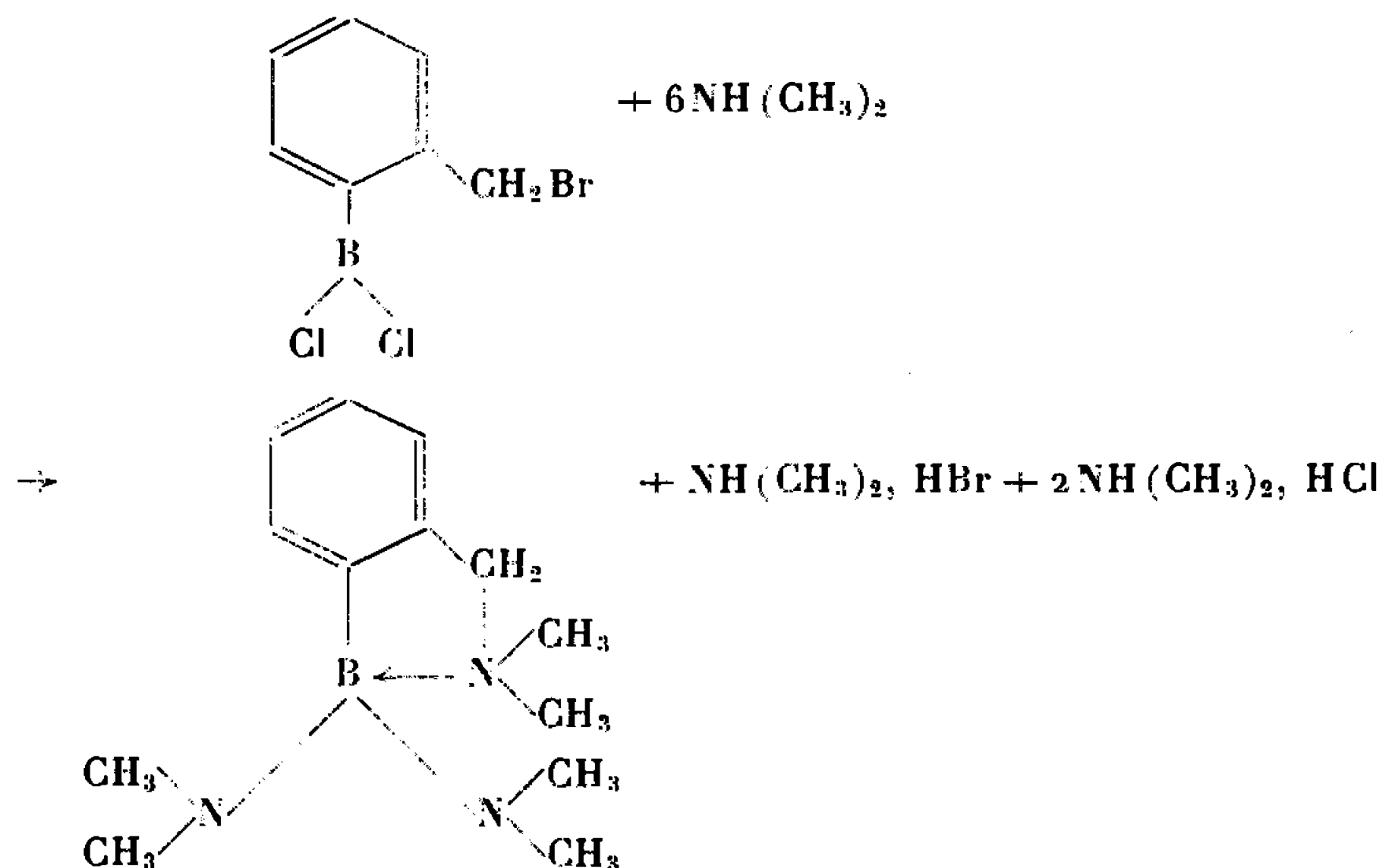
### 3. Dichloro-*o*-bromobenzylborane :



En présence d'un rayonnement ultraviolet et sous atmosphère d'azote, le brome, en solution dans le tétrachlorure de carbone est additionné en quantité stœchiométrique à une solution dans le tétrachlorure de carbone du dichloro-*o*-tolylborane.

Après évaporation du solvant, le résidu est distillé : sous 0,7 mm de mercure, la fraction 81-82° est le dichloroborane bromé désiré. Le rendement est de 69 %.

4. *Bis*-(diméthylamino)-*o*.*N*-diméthylbenzylaminoborane. — L'amination de ce dernier dérivé par la diméthylamine se fait selon la réaction



Un dixième de mole du dérivé boré en solution benzénique est ajouté goutte à goutte, à température ambiante et sous atmosphère d'azote, à une mole de diméthylamine en solution benzénique.

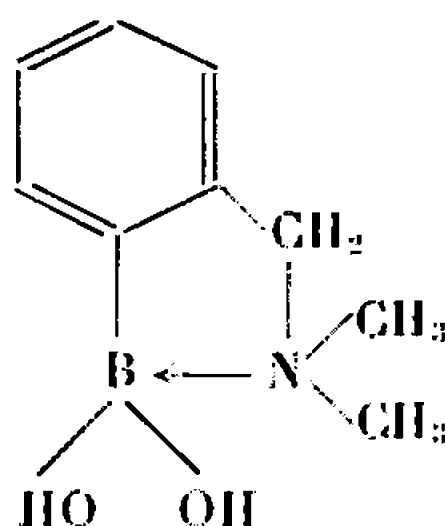
Après élimination par filtration à l'abri de l'air des bromhydrate et chlorhydrate de diméthylamine, le solvant est évaporé sous vide et le résidu distillé :

Sous 0,4 mm de mercure est recueillie la fraction 75-76° dont l'analyse élémentaire est :

	C %.	H %.	N %.
Calculé.....	66,95	10,30	18,02
Trouvé.....	65,95	9,59	17,10
	65,82	9,84	17,14



Le rendement est de 60 %. C'est un liquide incolore, excessivement hydrolysable en acide boronique correspondant :



En vue de polycondensations ultérieures, il n'est pas nécessaire d'opérer sur l'acide boronique lui-même, l'aminoborane étant très actif : la réaction de polyesterification se fait avec départ de diméthylamine gazeuse, très rapidement soustraite au milieu réactionnel.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. N. NESMEJANOW, *Ber.*, 62, 1929, p. 1014.

(<sup>2</sup>) R. E. MAC CLURE et A. LOWY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 319.

(<sup>3</sup>) W. GERRARD, HOWARTH, E. F. MOONEY et D. PRATT, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1582.

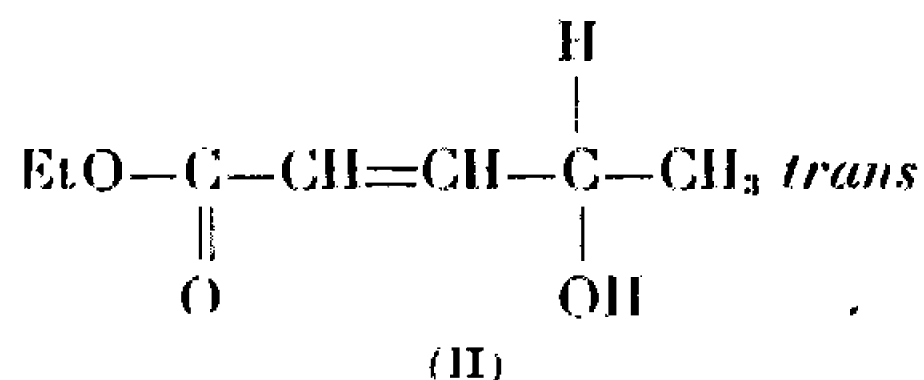
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,  
rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  sur l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle trans*. Note (\*) de MM. JEAN-FRANÇOIS LAPORTE et RENÉ RAMBAUD, présentée par M. Georges Champetier.

Le magnésien du bromure de méthyle réagit sur l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle surtout par condensation classique à la fonction aldéhyde. Cette addition 1-2 qui conduit à l'hydroxy-4 pentène-2 oate d'éthyle, peut être suivie d'une addition 1-4 faisant intervenir la fonction éther-sel et la double liaison. Le produit isolable est alors une lactone, formée par élimination interne de  $\text{EtOH}$ . Une réaction secondaire conduit à l'oxo-4 pentène-2 oate d'éthyle et à l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle *trans*.

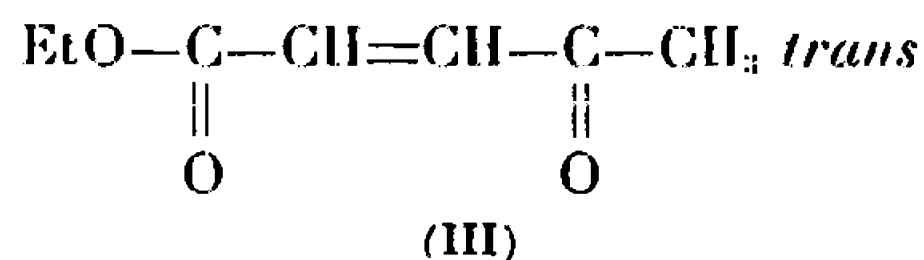
L'addition mole à mole du bromure de méthyle magnésium à l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle *trans* (I), en solution étherée à la température de  $-18^\circ$ , fournit cinq composés qu'il est possible de déceler par chromatographie en phase vapeur sur une colonne dont la phase stationnaire est du type LAC 6R 860. Le produit principal de la réaction (Rdt en produit distillé : 48 %) est l'hydroxy-4 pentène-2 oate d'éthyle *trans* :



$\bar{E}_s$  110,5-1110;  $d_{20}^4$  1,025;  $n_D^{20}$  1,4450; R. M. : 37,55 pour 37,25. Spectre infrarouge : raies OH à 3 597 et 3 448  $\text{cm}^{-1}$ ; raie C=O à 1718  $\text{cm}^{-1}$ ; raie C=C à 1664  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre de R. M. N. : 1,25.10<sup>-6</sup> (3), 4,15.10<sup>-6</sup> (2) [ $\text{C}_2\text{H}_5$ ]; 1,25.10<sup>-6</sup> (3) [ $\text{CH}_3$ ]; 4,35.10<sup>-6</sup> (1) [CH de double liaison]; 5,85.10<sup>-6</sup> (1) [CH de double liaison]; 6,85.10<sup>-6</sup> (1) [CH] confirme cette structure.

Les autres produits se forment en petite quantité (5 à 6 % des produits de la réaction). Ce sont :

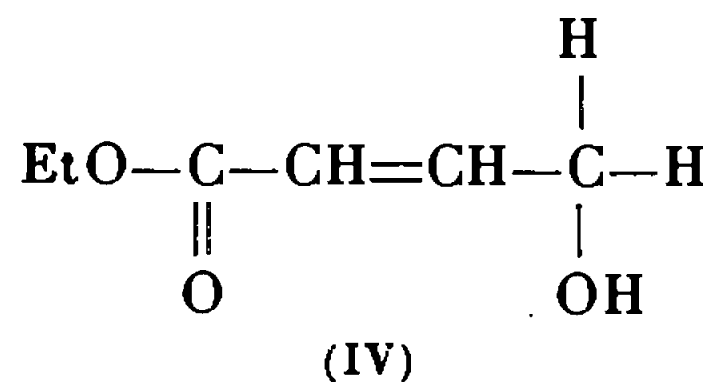
— l'oxo-4 pentène-2 oate d'éthyle *trans* :



dont les constantes physiques et le spectre infrarouge, ainsi que la 2.4-dinitrophénylhydrazone sont identiques à ceux décrits dans la littérature (1). Le spectre de R. M. N. de (III), 1,30.10<sup>-6</sup> (3), 4,20.10<sup>-6</sup> (2) [ $\text{C}_2\text{H}_5$ ]; 2,30.10<sup>-6</sup> (3) [ $\text{CH}_3$ ]; 6,50.10<sup>-6</sup> (1) [CH de double liaison]; 7,00.10<sup>-6</sup> (1) [CH de double liaison] confirme cette structure;



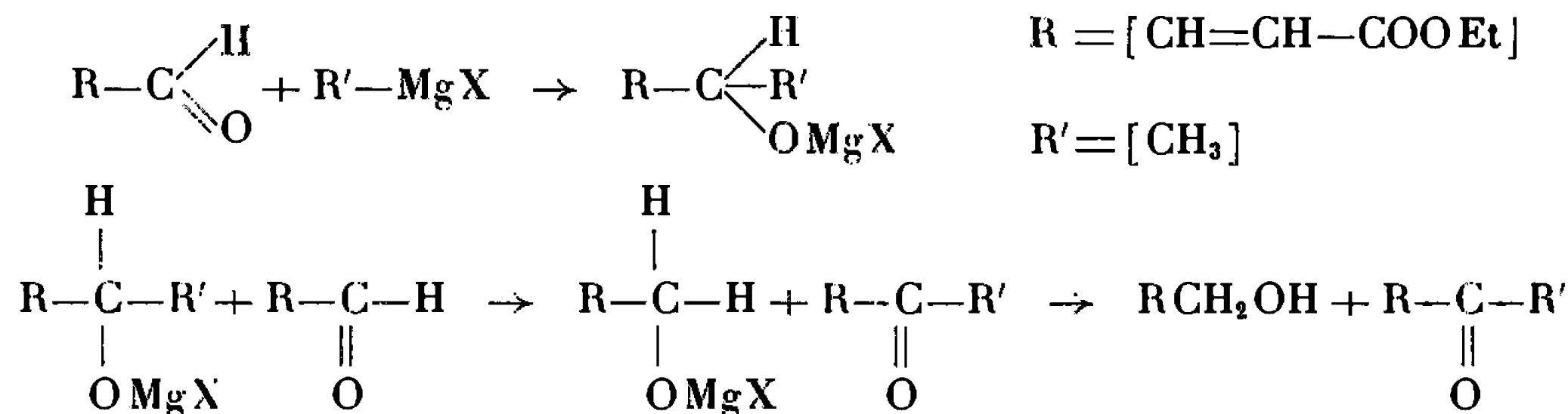
— l'hydroxy-4 butène-2 oate d'éthyle *trans* :



qu'il est très difficile d'obtenir totalement exempt de l'alcool homologue (II) étant donné la grande proximité des points d'ébullition de ces deux substances. Une oxydation chromique du mélange inséparable (II) et (IV) conduit à un mélange de  $\text{EtO}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$  (I), produit

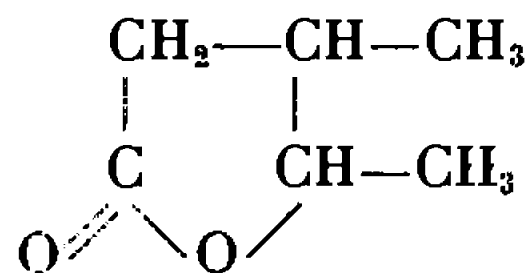
d'oxydation de (IV) et à (III), produit d'oxydation de (II). La séparation par distillation des produits (III) et (I) est aisée; les 2.4-dinitrophénylhydrazones de (I) ainsi que de (III) confirment leurs identités respectives [(<sup>2</sup>), (<sup>1</sup>)].

La formation de (III) et celle de (IV) sont indissolublement liées. La suite des transformations qui les produit simultanément :



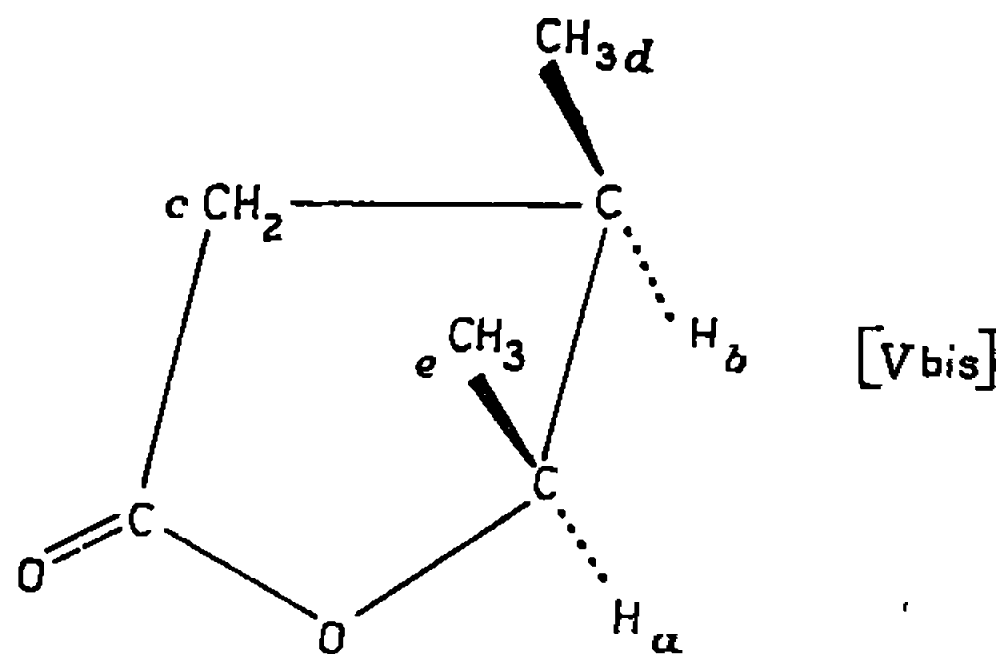
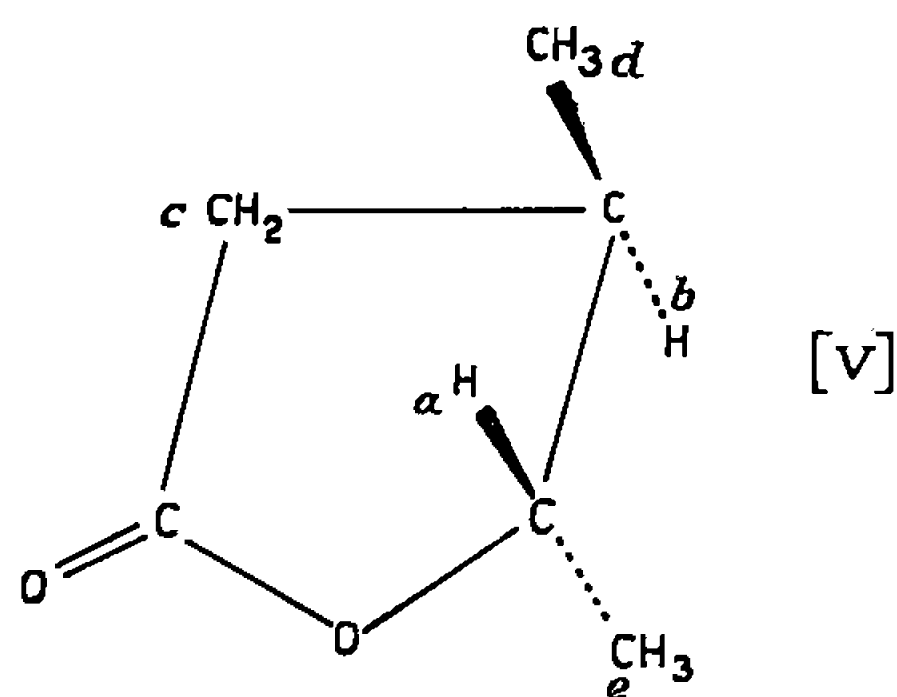
est classique (<sup>3</sup>).

Au cours de la réaction qui lui donne naissance, l'hydroxy-4 pentène-2 oate d'éthyle (II) se transforme partiellement en une lactone :



dont la formation est la conséquence d'une addition 1-4 faisant intervenir le carbonyle de l'éther-sel et la double liaison éthylénique. Cette addition est suivie d'une élimination interne de EtOH au moment de la décomposition du complexe magnésien par la glace, en présence de  $\text{ClNH}_4$ . Une telle lactone a déjà été décrite (<sup>4</sup>), mais il n'a jamais été fait mention de l'existence de deux isomères (*cis* et *trans*) correspondant aux deux positions possibles des  $\text{CH}_3$  par rapport au plan du cycle. Ces deux isomères apparaissent simultanément dans la réaction qui nous intéresse. Nous avons, par chromatographie en phase vapeur et par distillation sur une colonne à bande tournante, réussi à isoler l'un et l'autre. Leurs spectres infrarouges





sont pratiquement identiques et présentent la raie C=O lactonique à  $1779\text{ cm}^{-1}$ . Leurs constantes, par contre, sont assez nettement différenciées :

(V bis) *cis* :  $\bar{E}_s$  80-80<sup>0</sup>,5;  $d_{20}$  1,006;  $n_{20}^D$  1,4287; R. M. 29,19 pour 29,37. Indice de saponification : 113,50 pour 114. Sel d'hydrazine : F 106-106<sup>0</sup>,5.

(V) *trans* :  $\bar{E}_s$  86-86<sup>0</sup>,5;  $d_{22}$  1,022;  $n_{22}^D$  1,4333; R. M. 29,00 pour 29,37. Indice de saponification : 113,50 pour 114. Sel d'hydrazine : F 88-89<sup>0</sup>.

L'attribution de la structure *cis* à la plus volatile de ces deux lactones et de la structure *trans* à l'autre trouve sa justification dans une étude de leurs spectres de R. M. N. en tenant compte des effets d'écran. Doit être considéré comme *cis* le produit dans le spectre duquel les signaux correspondant à (a) et (b) sont déplacés vers les champs forts et ceux correspondant à (e) et (d) vers les champs faibles, donc celui (V bis) pour lequel on a les raies ci-dessous :  $1,10 \cdot 10^{-6}$  (3) [CH<sub>3</sub> d];  $1,35 \cdot 10^{-6}$  (3) [CH<sub>3</sub> e];  $4,05 \cdot 10^{-6}$  (1) [CH a] entre  $1,90 \cdot 10^{-6}$  et  $2,90 \cdot 10^{-6}$  [(2), (1)] [CH<sub>2</sub> c et CH b].

Doit, en revanche, être estimé *trans*, celui dans le spectre R. M. N. duquel les signaux correspondant à (a) et (b) sont déplacés vers les champs faibles et ceux correspondant à (e) et (d) vers les champs forts, donc celui (V) pour lequel on a les raies ci-dessous :  $1,00 \cdot 10^{-6}$  (3) [CH<sub>3</sub> d];  $1,25 \cdot 10^{-6}$  (3) [CH<sub>3</sub> e];  $4,60 \cdot 10^{-6}$  (1) [CH a] entre  $1,70 \cdot 10^{-6}$  et  $2,80 \cdot 10^{-6}$  [(2), (1)] [CH<sub>2</sub> c et CH b].

N. B. — On peut accroître sensiblement, au détriment de la production d'hydroxy-4 pentène-2 oate d'éthyle (II), la quantité des lactones (V) et (V bis) formées dans la réaction du bromure de méthyle magnésium sur l'oxo-4 butanoate d'éthyle en accroissant, jusqu'au double, la dose du magnésien. On peut également atteindre ces lactones, avec un rendement de l'ordre de 60 %, en traitant l'alcool (II) par un excès de bromure de méthyle magnésium.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) V. AUWERS, *J. Prakt. Chem.*, 1922, p. 382; ADAMS WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2207; ROSSI LAUCHENAUER, *Helv. Chem. Acta*, 30, 1947, p. 1505;



NILLS HELLSTRÖM, *Chem. Abstr.*, 58, 1963, 12089 b; SVEN OLOV LAWESSON, *Acta Chem. Scand.*, 16, n° 5, 1962, p. 1191-1198.

(<sup>2</sup>) R. RAMBAUD et A. BROCHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 33; R. RAMBAUD et M. VESSIÈRE, *Ibid.*, 1961, p. 1567.

(<sup>3</sup>) S. MARSHALL, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2184.

(<sup>4</sup>) FICHTER KIEFER BERNOULLI, *Ber.*, 1909, p. 4712; BLAISE LUTTRINGER, *Comptes rendus*, 140, 1905, p. 792; COSTIN D. NENITZESCU, *Ber.*, 70 B, 1937, p. 277-283; SHIGEO OBATA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 73, 1953, p. 1295-1297.

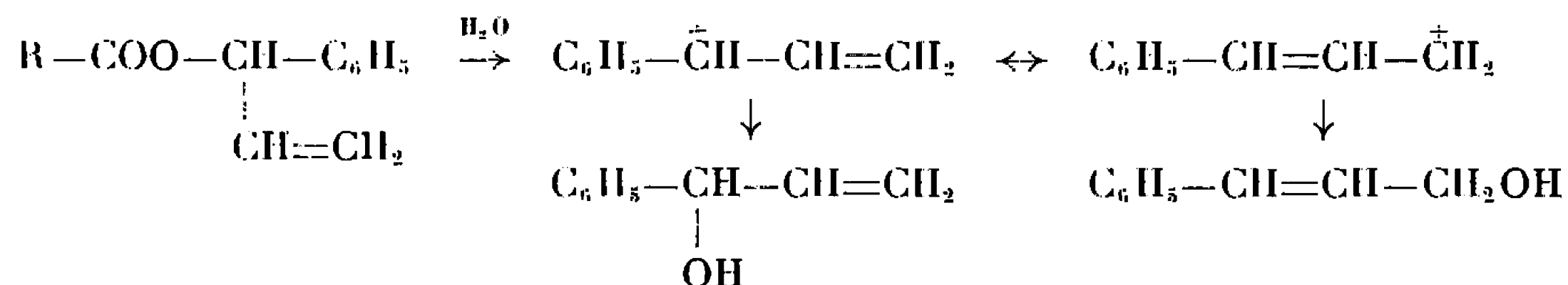
(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique I,  
rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *La coupure alkyle-oxygène dans l'hydrolyse des esters*. Note (\*) de M. GILBERT MEYER, M<sup>me</sup> PAULE VIOUT et M. PAUL RUMPF, présentée par M. Georges Champetier.

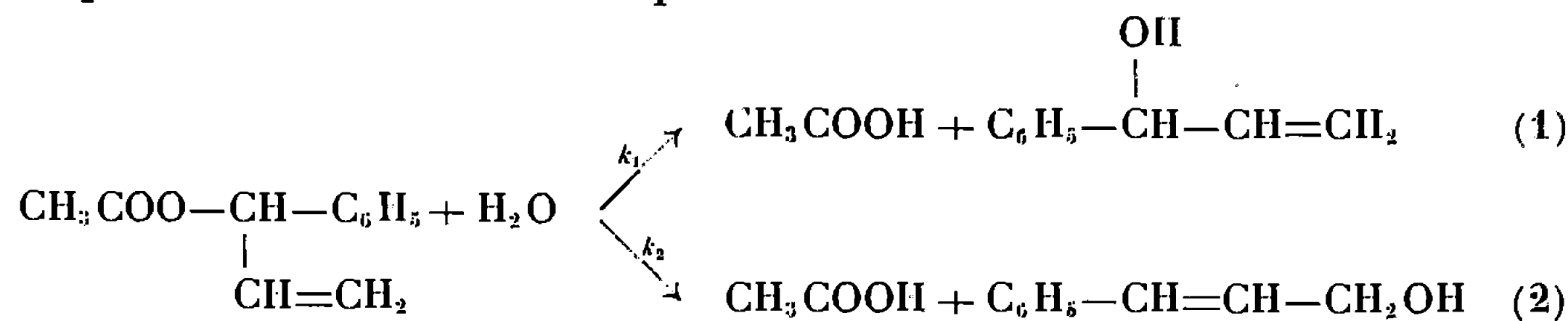
L'étude cinétique de l'hydrolyse de l'acétate et du *p*-chlorophénoxyacétate de phényl-1 propène-2 yle-1 a été précisée par une détermination spectrophotométrique du taux d'alcool libéré ayant subi la transposition allylique. On a pu ainsi calculer, à divers pH, les constantes de vitesse des mécanismes sans transposition ( $k_1$ ) et avec transposition ( $k_2$ ) :  $k_1$  et  $k_2$  varient avec la nature de l'acide;  $k_2$  est indépendante du pH.

Kenyon et coll. (1) ont vérifié qu'un milieu faiblement alcalin défavorise la coupure acyle-oxygène par un mécanisme bimoléculaire et rend prépondérante la coupure alkyle-oxygène par un mécanisme monomoléculaire. Nous avons voulu déterminer l'influence de la structure des acides organiques sur la vitesse et le mécanisme d'hydrolyse de leurs esters, par spectrophotométrie, dans une série de solutions tampon. Les acides acétique et *p*-chlorophénoxyacétique ont été estérifiés par le phényl-1 propène-2 ol-1, susceptible de donner lieu à une transposition allylique modifiant considérablement le spectre dans l'ultraviolet, transposition qui n'est observée que dans le cas de la formation intermédiaire de l'ion carbénium, par coupure alkyle-oxygène monomoléculaire.



Ainsi que l'ont montré Valeur et Luce, puis Braude et Bunton (2), la structure électronique du carbocation mésomère peut être représentée avec une très bonne approximation par le schéma de valences dans lequel la double liaison est conjuguée avec le cycle : le mélange d'alcools en équilibre par l'intermédiaire de ce cation est donc constitué presque uniquement par de l'alcool cinnamique (phényl-3 propène-2 ol-1).

Nous pouvons poser le problème de la manière suivante en prenant par exemple le cas de l'ester acétique :



$k_1$  et  $k_2$  étant les constantes de vitesse d'hydrolyse par les mécanismes sans ou avec transposition.



Soit  $D_0$ , dans une cuve de 1 cm, la densité optique initiale, à 251 m $\mu$  de la solution renfermant  $a$  moles d'ester par litre. Au temps  $t$ , le mélange contient, par litre,  $a-x$  moles d'ester,  $mx$  moles d'alcool (1),  $nx$  moles d'alcool (2) de densités optiques respectives  $D_0(a-x)/a$ ,  $m\epsilon_1$ ,  $n\epsilon_2$ , si  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont les coefficients d'extinction moléculaires des alcools (1) et (2), à 251 m $\mu$ . La densité optique totale du mélange est donc alors

$$D_t = D_0 + Kx \quad \text{avec} \quad K = m\epsilon_1 + n\epsilon_2 - \frac{D_0}{a}.$$

Cette relation linéaire implique que si l'on appelle  $D_\infty$  la valeur de  $D$  en fin de réaction, les mesures spectrophotométriques permettent de calculer pour chaque valeur de  $t$  :

$$\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t} = \frac{a}{a-x}.$$

Or, on sait qu'un ordre réactionnel est égal à 1 si l'expression  $(1/t) \text{Log}[a/(a-x)]$  est une constante  $k$ . Nous l'avons vérifié tout d'abord pour la réaction globale d'hydrolyse à un pH donné. Nous avons d'autre part

$$k = k_1 + k_2 \quad \text{et} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{mx}{nx} = \frac{m}{n},$$

rapport qui peut être déterminé à partir de l'absorption du mélange en fin de réaction, puisqu'on connaît les coefficients d'extinction moléculaires de chacun des deux alcools purs. On calcule donc aisément les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ .

Acétate.					<i>p</i> -chlorophénoxyacétate.				
$t = 43^\circ,7.$					$t = 25^\circ,2.$				
pH.	$10^3 k$ (mn <sup>-1</sup> ).	Pourcentage d'isomé- risation.	$10^3 k_1$ (mn <sup>-1</sup> ).	$10^3 k_2$ (mn <sup>-1</sup> ).	pH (*)	$10^3 k$ (mn <sup>-1</sup> ).	Pourcentage d'isomé- risation.	$10^3 k_1$ (mn <sup>-1</sup> ).	$10^3 k_2$ (mn <sup>-1</sup> ).
7,85	2,03	42,0	1,17	0,864	7,985	10,7	43,6	6,02	4,71
8,15	2,10	40,0	1,26	0,842	8,285	11,05	41,0	6,41	4,64
8,45	2,33	35,8	1,50	0,835	8,585	12,25	38,5	7,55	4,72
8,75	2,73	30,6	1,89	0,835	8,885	14,10	33,6	9,36	4,75
9,02	3,30	23,0	2,55	0,761	9,155	17,40	26,0	12,85	4,57

(\*) Les valeurs données pour le pH des tampons sont les valeurs dans l'eau corrigées, selon Bates (8). Elles tiennent compte de la présence de 20 % en volume d'éthanol à 96°, rendue nécessaire par la faible solubilité dans l'eau des esters et alcools étudiés. Cette petite correction, de 0,015 unité de pH, est connue seulement à 25° et n'a pu être faite dans le cas de l'acétate.

Aux erreurs d'expérience près, la constante  $k_2$  est indépendante du pH en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme monomoléculaire :

$$k_2 = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}, \quad \text{pour l'acétate à } 43^\circ,7;$$

$$k_2 = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}, \quad \text{pour le } p\text{-chlorophénoxyacétate à } 25^\circ,2.$$



Au contraire, si l'on considère que la petite quantité d'alcool ajoutée ne modifie pas la constante d'autoprotolyse de l'eau,  $k_1$  suit le relation

$$k_1 (\text{mn}^{-1}) = 1,07 \cdot 10^{-3} + 47,1 [\text{HO}^-], \text{ pour l'acétate à } 43^\circ 7;$$

$$k_1 (\text{mn}^{-1}) = 5,52 \cdot 10^{-3} + 514 [\text{HO}^-], \text{ pour le } p\text{-chlorophénoxyacétate à } 25^\circ 2.$$

L'introduction du groupement *p*-chlorophénoxy augmente donc considérablement les valeurs des constantes relatives aux deux mécanismes, alors que le pourcentage d'isomérisation ne varie guère. On peut attribuer ce phénomène à l'effet fortement attracteur d'électrons du groupement *p*-chlorophénoxy et rapprocher nos observations des travaux d'Euranto et Moisio sur l'hydrolyse alcaline des halogénoacétates d'alkyle (<sup>3</sup>). Ils ont constaté, en effet, que la substitution du groupement acétyle par des halogènes augmente la vitesse globale d'hydrolyse des esters, effet vraisemblablement dû à l'augmentation de la force de l'acide. Nous nous proposons de le vérifier et de voir si l'hydrolyse fait intervenir aussi une coupure alkyle-oxygène bimoléculaire.

1. *Phényl-1 propène-2 ol-1*. — Il a été obtenu par la méthode magnésienne (<sup>4</sup>). Son coefficient d'extinction moléculaire dans l'éthanol à 96° a été trouvé égal à 562, à 251 mμ, et dans les tampons utilisés, il est égal à 630, à 251 mμ, en bon accord avec les valeurs données par Goering (<sup>5</sup>).

2. *Phényl-3 propène-2 ol-1*. — Le coefficient d'extinction moléculaire du produit commercial redistillé est égal à 17 700, à 251 mμ, dans l'éthanol à 96°, et 18 000 dans les tampons [cf. (<sup>5</sup>)].

3. *Acétate de phényl-1 propène-2 yle-1*. — Il a été préparé, selon Braude (<sup>6</sup>), à partir d'anhydride acétique et de l'alcool correspondant.  $\varepsilon_{251\text{m}\mu} = 334$ , dans l'éthanol à 96°.

4. *Parachlorophénoxyacétate de phényl-1 propène-2 yle-1 et de phényl-3 propène-2 yle-1*. — Ils ont été obtenus par action du chlorure de l'acide *p*-chlorophénoxyacétique sur l'alcool choisi, en présence de pyridine, à 0°. Cette méthode est connue pour limiter au minimum l'isomérisation.

Une purification par chromatographie sur colonne permet d'isoler l'ester phénylé en 1 du mélange réactionnel, et en particulier de son isomère. La distillation ne conduit qu'à l'isomère cinnamique. Nous avons utilisé une colonne de silice « Merck 7.734 » et un mélange éluant éther de pétrole/éther 90/10, après séparation préalable du chlorure d'acide qui n'a pas réagi, par l'éther de pétrole.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$  : calculé %, C 67,39; H 4,97; O 15,86; Cl 11,73; trouvé %, C 67,38 et 67,72; H 5,16 et 5,10; O 15,63; Cl 11,86.

$\lambda_{\text{min}}$  : 246 mμ,  $\varepsilon = 493$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  : 279 mμ,  $\varepsilon = 1430$ ; 287 mμ,  $\varepsilon = 1162$ .

Le *p*-chlorophénoxyacétate de phényl-3, propène-2 yle-1, d'abord isolé sous forme d'huile, a été fortement agité avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (<sup>6</sup>). Il précipite alors et, après cristallisation dans l'éthanol, il fond à 43°.



$C_{17}H_{15}O_3Cl$ : calculé %, C 67,39; H 4,97; Cl 11,73; trouvé %, C 66,91 et 67,23; H 4,94 et 5,06; Cl 11,91 et 12,02.

$\lambda_{\min}$  : 237 m $\mu$ ,  $\varepsilon = 14\ 000$ ;  $\lambda_{\max}$  : 248 m $\mu$ ,  $\varepsilon = 18\ 430$ ; 252 m $\mu$ ,  $\varepsilon = 18\ 520$ .

Pour l'étude cinétique, le tampon au borate <sup>(1)</sup> a été choisi, car le domaine de pH qu'il recouvre permet l'étude de l'hydrolyse des esters dans des milieux faiblement alcalins.

On verse 5 cm<sup>3</sup> de la solution éthanolique de l'ester dans 20 cm<sup>3</sup> de la solution tampon, de force ionique 0,025, portée préalablement à la température choisie. Les concentrations d'ester dans l'éthanol sont de  $6,34 \cdot 10^{-4}$  M pour l'acétate et de  $1,79 \cdot 10^{-4}$  M pour le *p*-chlorophénoxyacétate. Cette dernière concentration n'a pu être dépassée par suite de la très faible solubilité du *p*-chlorophénoxyacétate dans l'eau. Après agitation, on remplit avec le mélange obtenu la cuve de 1 cm d'un spectrophotomètre « Jobin et Yvon » et l'on effectue les mesures à des intervalles de temps bien déterminés, le mélange alcool-solution tampon servant de référence.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(1) M. P. BALFE, H. W. J. HILLS, J. KENYON, H. PHILLIPS et B. C. PLATT, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 556.

(2) A. VALEUR et E. LUCE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 27, 1920, p. 611; E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES et E. S. STERN, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 396; C. A. BUNTON, Y. POCKER et H. DAHN, *Chem. Ind.*, Grande-Bretagne, 1958, p. 1516.

(3) E. K. EURANTO et R. A. EURANTO, *Suomen Kem.*, B, 35, 1962, p. 96; E. K. EURANTO et A. L. MOISIO, *Ibid.*, B, 37, 1964, p. 92.

(4) E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES et E. S. STERN, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 401.

(5) H. L. GOERING et R. E. DILGREEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2560.

(6) E. A. BRAUDE, D. W. TURNER et E. S. WAIGHT, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2399.

(7) R. G. BATES et V. E. BOWER, *J. Anal. Chem.*, 28, n° 8, 1956, p. 1323.

(8) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée,  
C. N. R. S., rue Henry-Dunant, à Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le titrage des groupes diols vicinaux de désoxy-sucres*. Note (\*) de M<sup>me</sup> PATRICIA SZABÓ, présentée par M. Jean Roche.

Les groupements diols vicinaux des désoxy-sucres et autres composés formant du malondialdéhyde au cours de l'oxydation avec le periodate, peuvent être titrés quantitativement avec le periodate en solution diluée, dans de l'acide sulfurique 0,1 N à + 4°. Le malondialdéhyde est stable dans les conditions de la réaction et peut être dosé séparément.

On sait (1) que le dosage des groupements diols vicinaux à l'aide de periodate ne peut être appliqué aux composés qui libèrent, au cours de l'oxydation, du malondialdéhyde ( $\text{OCH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ), ce corps étant attaqué par le periodate dans les conditions recommandées (2) et habituellement utilisées pour cette réaction. Quant à la stœchiométrie de cette « suroxydation », une controverse subsiste. Huebner, Ames et Bubl (3) indiquent que le malondialdéhyde est oxydé par trois équivalents de periodate, pour fournir trois équivalents d'acide formique, tandis que Fleury, Courtois, Hammam et Le Dizet (4) ont trouvé que le dialdéhyde est oxydé par quatre équivalents molaires de periodate et donne deux équivalents molaires d'acide formique et un d'anhydride carbonique. Nos travaux confirment ces derniers résultats; nous avons, toutefois, remarqué que la quantité de periodate consommée, ainsi que la durée de la réaction, sont fonction du pH du milieu réactionnel.

Afin d'évaluer l'importance exacte que pouvait avoir l'acidité sur la durée de l'oxydation du malondialdéhyde, la vitesse de l'oxydation a été déterminée aux pH 7,5, 4,5 et 2,5. La disparition du malondialdéhyde a été suivie à l'aide de sa réaction colorée avec l'acide thiobarbiturique (5) et l'oxydation effectuée par un très grand excès de periodate (50 équiv. molaires de periodate par mole de substrat) à la température ambiante (environ 22°). Nous avons trouvé qu'aux pH 7,5 et 4,5 la destruction du malondialdéhyde était bien plus rapide (demi-vies d'environ 0,75 et 1,5 h respectivement) qu'à pH 2,5, où, bien qu'étant encore très appréciable, l'oxydation était fortement ralentie (demi-vie d'environ 14 h).

Ces résultats nous ont incitée à effectuer l'oxydation dans une solution d'acide sulfurique 0,1 N et, afin d'augmenter l'effet, à la température de + 4°. Comme l'ion iodate peut être la cause de « superoxydation » (3), surtout si sa concentration est relativement grande (3), (6), nous avons pris des solutions  $6 \cdot 10^{-4}$  molaires en substrat et 6 à  $7 \cdot 10^{-3}$  molaires en métaperiodate de sodium, donc suffisamment diluées pour éviter de telles réactions (6).

Utilisant ces conditions pour l'oxydation de désoxy-sucres, désoxy-polyols et 2.6- ou 3.6-bis-désoxy-sucres, nous avons constaté que, dans chaque cas, seule la quantité de periodate correspondant aux groupements



diols vicinaux de la molécule est réduite, le titre du periodate restant ensuite stable pendant au moins 150 h. En plus, dans chaque cas, la quantité stœchiométrique de malondialdéhyde est présente dans la solution et peut être dosée par la réaction colorée <sup>(3)</sup>.

Les principaux résultats sont reproduits ci-dessous :

Glucide.	Moles de NaIO <sub>4</sub> réduites par mole de glucide	Moles de malondialdéhyde formée par mole de glucide.	Durée du clivage des α-diols (h).
2-désoxy D-ribose.....	1,9	0,91	6
2-désoxy D-glucose.....	2,9	0,96	20
Digitoxose (2.6-bis-désoxy D-ribo-hexose) <sup>(a)</sup> ....	2,0	1,0	2
3-désoxy D-ribitol.....	2,1	0,97	6
3-désoxy D-galactitol <sup>(b)</sup> .....	2,9	1,0	20
3.6-bis-désoxy D-ribo-hexitol.....	2,0	0,90	50

<sup>(a)</sup> Les Professeurs T. Reichstein et W. W. Zorbach nous ont donné les échantillons de digitoxose.

<sup>(b)</sup> Nous décrirons la synthèse de ce composé ultérieurement.

Il est intéressant à remarquer que, dans certains cas, cette oxydation permet de saisir sélectivement certains atomes de carbone de la chaîne du glucide oxydé. Ainsi, les 2-désoxy-pentoses fournissent de l'aldéhyde formique (C-5) et de l'acide formique (C-4); les 3.6-bis-désoxy-hexoses de l'acide formique (C-1) et de l'acétaldéhyde (C-5 et 6), etc. D'autre part, il est également possible d'isoler le malondialdéhyde formé, par exemple sous forme de son sel de cuivre <sup>(1)</sup>, puis de l'oxyder selon la méthode de Fleury et coll. <sup>(4)</sup>, ce qui permet de saisir sous forme d'acide formique les atomes de carbone 1 et 3 du dialdéhyde et sous forme d'anhydride carbonique le groupe CH<sub>2</sub>.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

<sup>(1)</sup> J. B. LEE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1474.

<sup>(2)</sup> J. M. BOBBITT, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 11, 1956, p. 1.

<sup>(3)</sup> C. F. HUEBNER, S. R. AMES et E. C. BUBL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1621.

<sup>(4)</sup> P. FLEURY, J. COURTOIS, W. C. HAMMAM et L. LE DIZET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1290 et 1307.

<sup>(5)</sup> V. S. WARAVDEKAR et L. D. SASLAW, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1945.

<sup>(6)</sup> P. SZABÓ et L. SZABÓ, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 513.

(Institut de Biochimie, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence du butyrate de *n*-hexyle-1 dans les essences de Lavande et Lavandin.* Note (\*) de MM. Louis Peyron et Louis Benezet, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les essences de Lavande et de Lavandin ont été très étudiées, et un nombre important de leurs constituants identifiés, après séparation par les moyens très classiques.

L'apport des méthodes chromatographiques, préparatives en particulier, permet d'affiner les séparations. Nous avons de cette manière isolé, puis

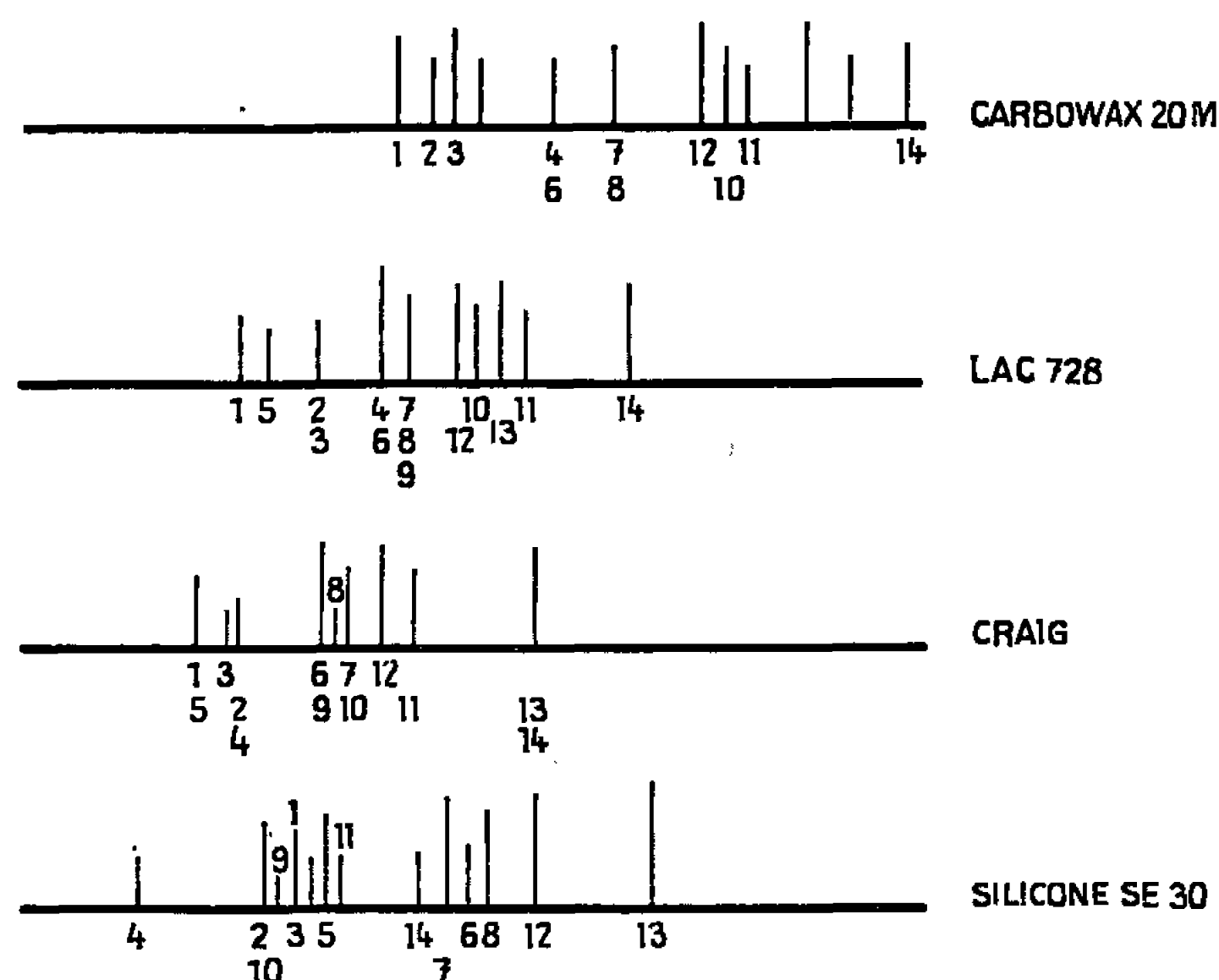


Schéma 1.

1, cinéol; 2, éthylamyléetone; 3, acétate *n*-hexyle; 4, *n*-hexanol; 5,  $\beta$ -ocimène tr.; 6, acétate octanyle-3; 7, acétate octényle-3; 8, alloocimène; 9, octanol-3; 10, octénol-3; 11, époxydihydrolinéol; 12, butyrate d'*n*-hexyle-1; 13, butyrate d'octényle-3; 14, linalol.

identifié un ester qui ne semblait pas encore avoir été décrit dans les essences de Lavande et de Lavandin : le butyrate du *n*-hexanol-1. Celui-ci pourrait exister dans des proportions variant de 0,1 à 1 %.

La présence du *n*-hexanol avait été signalée par Benezet et Igolen <sup>(1)</sup> dans les essences de Lavande et de Lavandin. Ce même alcool et son acétate avaient ensuite été identifiés par Igolen dans une essence de Lavandin.

Sfiras <sup>(2)</sup> avait isolé <sup>(3)</sup> les butyrates d'octényle-3, de linalyle et de géranyle à partir d'essence de Lavandin.

Ayant constaté sur les chromatographies vapeur d'une trentaine d'essences de Lavande et de Lavandin de diverses origines, et de pureté certaine, réalisées avec différents types de colonne, la présence d'un pic



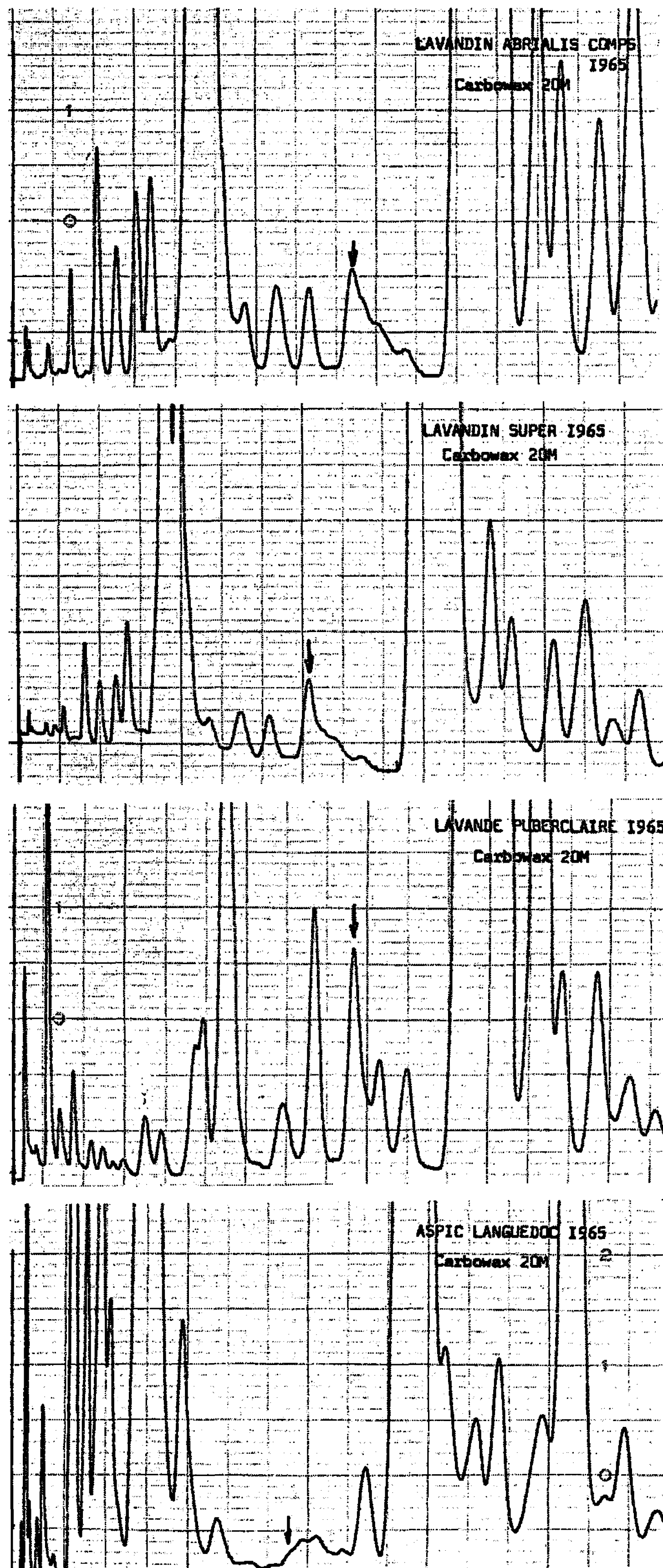


Schéma 2.



correspondant à un constituant non encore décrit, nous avons étudié des essences de Lavande, Lavandin et Aspic d'origines et variétés différentes, par CPLV avec colonnes Silicone S. E. 30, Carbowax 20 M, Lac 728, Craig. L'essence d'Aspic ne présente pratiquement pas ce pic.

Nous avons d'abord localisé de cette manière, les constituants (relativement importants) ayant des ordres de sortie compris entre le cinéol et le linalol (schéma 1).

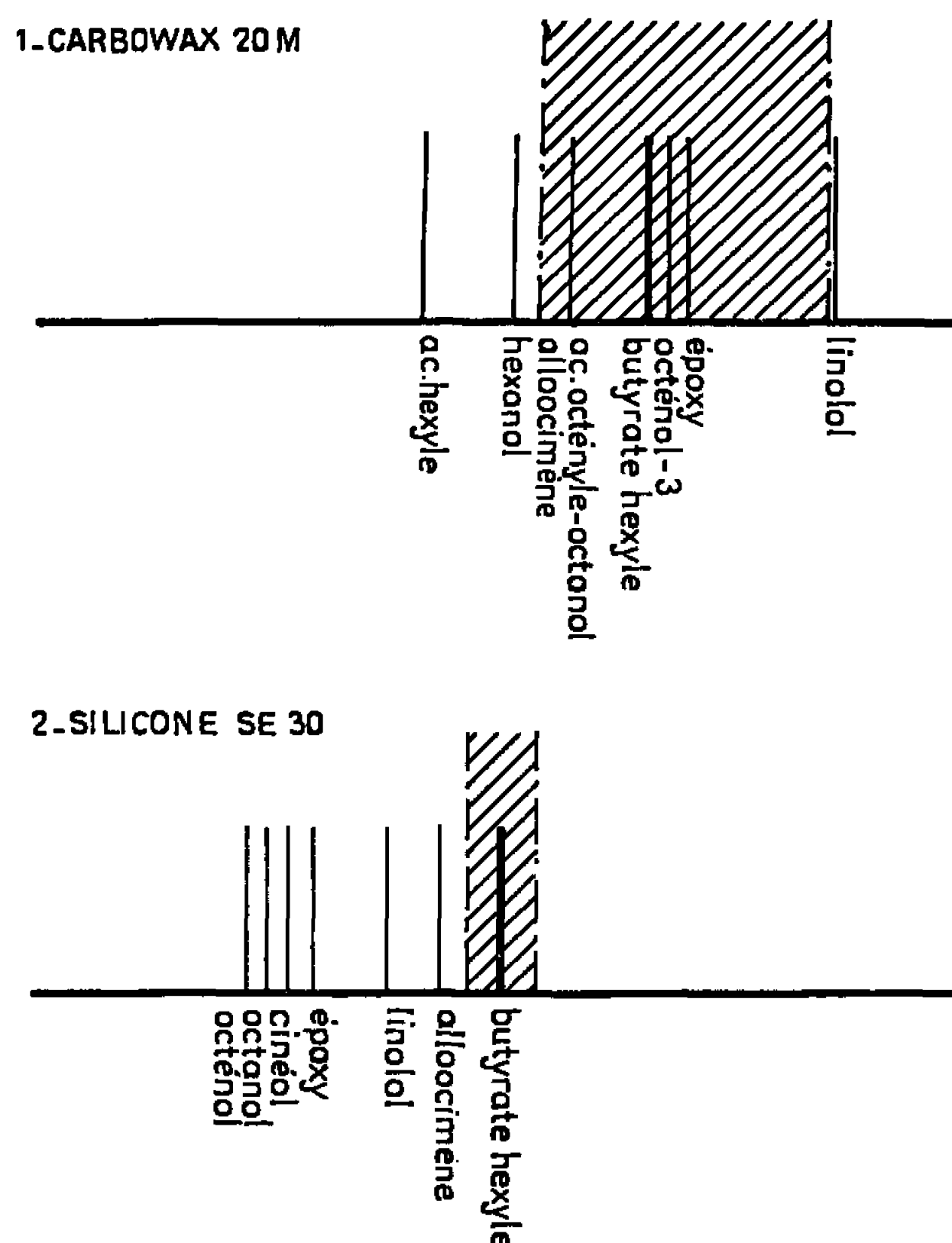


Schéma 3. — Chromatographies préparatives.

Dans un deuxième stade, nous avons séparé par chromatographies préparatives successives d'une essence de Lavandin Abrialis, d'une essence de Lavandin Super, et d'une essence de Lavande, le constituant qui nous était apparu comme nouveau dans ces essences : le butyrate d'hexyle. Étant donné les ordres de sorties relatifs, différents sur Carbowax 20 M et Silicone S. E. 30, nous avons profité de cet avantage, pour séparer à l'état pratiquement pur ce constituant. Le contrôle de pureté a été réalisé par chromatographies sur Lac 728, Silicone S. E. 30, Carbowax 20 M, Craig. L'épreuve du mélange avec le butyrate d'hexyle pur est positive. Les spectres infrarouges sont rigoureusement identiques (1185).

Il faut noter que la rectification particulièrement soignée au moyen d'une colonne Multiknit de 1 m, avec rétrogradation 10-1, ne nous a pas permis d'isoler une fraction riche en cet ester.



Voici les chromatographies partielles sur « Carbowax 20 M » de l'essence de Lavandin Abrialis Comps 1965, de Lavandin Super 1965, de l'essence de Lavande Puberclaire 1965 et de l'essence d'Aspic Languedoc 1965 (schéma 2), ainsi que les chromatographies préparatives schématiques, d'abord sur « Carbowax 20 M », ensuite « Silicone S. E. 30 » (schéma 3).

Nous avons en plus, cherché à identifier, après saponification l'alcool et l'acide constituant cet ester. L'épreuve chromatographique avec mélange, ainsi que le spectre infrarouge confirment la présence unique de *n*-hexanol-1.

L'acide a été caractérisé à partir des eaux de saponification par préparation de l'amide (F 115°), et du méthylester, comme étant le *n*-butanoïque-1.

#### *Détails expérimentaux :*

Essence de Lavandin Abrialis Comps 1965; essence de Lavandin Super 1965; essence de Lavande Puberclaire 1965; essence d'Aspic Languedoc 1965.

Chromatographe « F. M. 720 » double colonne.

H<sub>2</sub> : 60 ml/mn. Programmation : 110-200° (4°/mn). Température injection : 240°.

Température détection : 240°. Pont : 150 mA. Atténuation : 1.

Colonnes :

- « Carbowax 20 M », 10 %; « Diatoport W » : 80/100 « mesh-6 pieds ».
- « Silicone S. E. 30 », 10 %; « Diatoport W » : 60/80 « mesh-6 pieds ».
- « Lac 728 » : 10 % (diéthylène glycol succinate); « Diatoport W » : 60/80 « mesh-6 pieds ».
- « Craig » : 10 % (butanediol succinate); « Diatoport » : 60/80 « mesh-6 pieds ».

Chromatographies préparatives :

— « Carbowax 20 M » : 10 %; « Diatoport W » : 60/80 « mesh-8 pieds ».

Isotherme : 160°. Injections : 0,250 g.

— « Silicone S. E. » : 30 : 10 %; « Diatoport W » : 60/80 « mesh-8 pieds ».

Isotherme : 160°. Injections : 0,050 g.

Spectres infrarouges : « Infracord Perkin-Elmer n° 137 ».

Saponifications : 50 mg par 1 ml KOH alcoolique 10 % reflux 2 h.

Extraction de l'alcool par le pentane.

Amide (—CONH<sub>2</sub>) (méthode Pesez et Poirier) F 115°.

Méthylester : estérification des eaux de saponification par le sulfate de méthyle. CPLV S. E. 30 : 40-120° (4°/mn).

(\*) Séance du 7 mars 1966.

(<sup>1</sup>) L. BENEZET et G. IGOLEN, *Parfumerie*, 1, n° 8, 1943, p. 208.

(<sup>2</sup>) G. IGOLEN, *Thèse Docteur Université*, Aix-Marseille, n° 14 1944.

(<sup>3</sup>) M. PESEZ et P. POIRIER, *Méthodes Réactions Analyse organique*, Masson, Paris, 11, 1953, p. 128.

(<sup>4</sup>) J. SFIRAS et L. VANDERSTREEK, *Parfumerie*, 1, n° 9, 1943, p. 235.

(Établissements Antoine Chiris, Grasse, Alpes-Maritimes.)



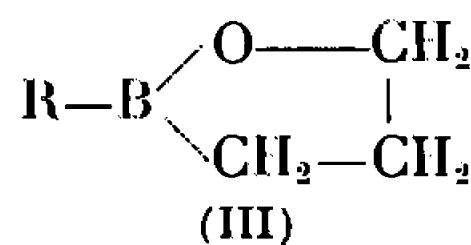
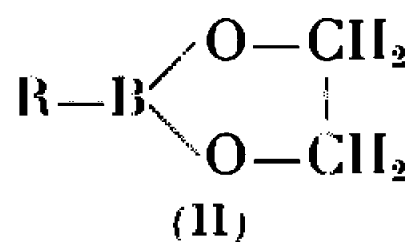
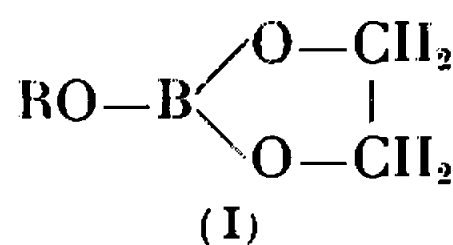
## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques propriétés (pouvoir rotatoire magnétique, susceptibilité magnétique, réfraction) des cycles pentagonaux oxygénés du bore.* Note (\*) de MM. **JEAN-PIERRE LAURENT** et **JEAN-PIERRE BONNET**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans les *composés acycliques*  $R_nB(OR)_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2$  ou  $3$ ) les liaisons B—O et B—C se caractérisent par des modules de rotation magnétique, de susceptibilité et de réfraction pratiquement constants :

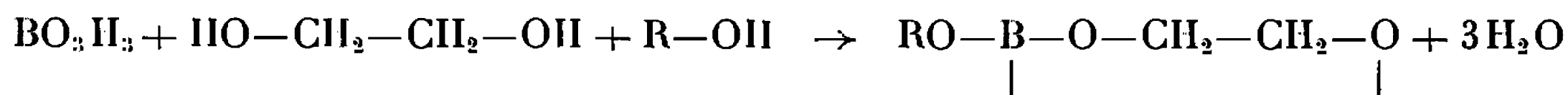
$$\begin{aligned} \rho_{(B-O)} &= 18 \mu rd \text{ } ^{(1)}, & \chi_{(B-O)} &= -4,85 \cdot 10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S. } ^{(2)}, & R_{(B-O)} &= 1,61 \text{ cm}^3 \text{ } ^{(4)}, \\ \rho_{(B-C)} &= 45 \mu rd \text{ } ^{(2)}, & \chi_{(B-C)} &= -2,37 \cdot 10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S. } ^{(3)}, & R_{(B-C)} &= 1,93 \text{ cm}^3 \text{ } ^{(4)}. \end{aligned}$$

Nous nous sommes proposés de généraliser ces résultats en étudiant des *combinaisons cycliques* renfermant ces deux types de liaisons :

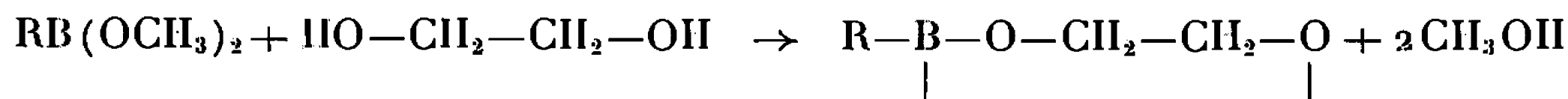


En ce qui concerne les cycles (I) nous nous sommes bornés à envisager deux composés dont nous avons déterminé la susceptibilité magnétique et la réfraction moléculaires. En effet, une étude précédente <sup>(1)</sup> a permis à l'un d'entre nous de montrer que, du point de vue de l'effet Faraday, ce type de cycle ne se distinguait pratiquement pas des composés acycliques correspondants  $B(OR)_3$ .

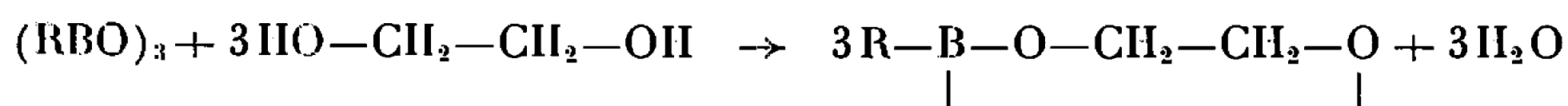
*Préparation et caractérisation.* — Les alcoxy-5 dioxo-1.4 boracyclopentanes (I) résultent <sup>(1)</sup> de l'estérification de l'acide ou de l'anhydride borique par un mélange équimoléculaire d'éthylène-glycol et d'alcool en présence de benzène :



Les alcoyl-5 dioxo-1.4 boracyclopentanes (II) peuvent être préparés, soit par transestérification d'un ester alcoylborique :



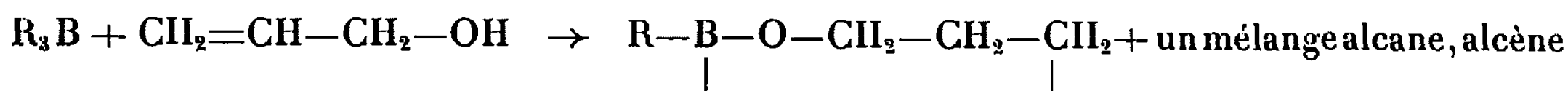
soit <sup>(5)</sup>, par estérification de l'anhydride alcoylborique  $(\text{RBO})_3$  en présence de benzène :



La deuxième méthode, que nous avons adoptée, permet d'obtenir des rendements supérieurs à ceux observés pour la première.



Les alcoyl-5 oxa-1 boracyclopentanes (III) ont été obtenus suivant le schéma (6) :



L'identité et la pureté des échantillons ont été précisées par comparaison des spectres infrarouges et des constantes physiques avec les données de la littérature (*cf.* tableau I). Pour les composés originaux (nos 3 et 6) nous avons également déterminé la teneur en bore :

Composé n° 3 : B % calculé, 10,83; trouvé, 10,72, 10,82 et 10,77;

Composé n° 6 : B % calculé, 7,02; trouvé, 6,75, 7,02 et 6,60.

TABLEAU I.

N°	Composés.	É (°C/mm Hg).		d <sub>4</sub> <sup>t</sup> .		n <sub>D</sub> <sup>t</sup> .	
		Ce travail.	Littérature.	Ce travail.	Littérature.	Ce travail.	Littérature.
1...	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OB $\begin{array}{c} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown O-CH_2 \end{array}$	102/11	$\left\{ \begin{array}{l} 108/35 \text{ (5)} \\ 105/13 \text{ (1)} \end{array} \right\}$	1,000 2 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} 0,997 6 \frac{2}{4} \text{ (5)} \\ 1,005 6 \text{ (1)} \end{array} \right\}$	1,427 8 <sup>20</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} 1,428 0 \text{ (5)} \\ 1,428 5 \text{ (1)} \end{array} \right\}$
2...	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OB $\begin{array}{c} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown O-CH_2 \end{array}$	109/12	$\left\{ \begin{array}{l} 106/12 \text{ (5)} \\ 110/17 \text{ (1)} \end{array} \right\}$	0,997 5 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,997 1 <sub>4</sub> <sup>20</sup> (1)	1,435 2 <sup>20</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} 1,434 3 \text{ (5)} \\ 1,434 8 \text{ (1)} \end{array} \right\}$
3...	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -B $\begin{array}{c} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown O-CH_2 \end{array}$	110-111/760	—	0,894 4 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	—	1,406 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	—
4...	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -B $\begin{array}{c} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown O-CH_2 \end{array}$	122-124/760	78/66 (5)	0,869 8 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,914 1 <sup>25</sup> (5)	1,412 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	1,412 <sub>9</sub> <sup>25</sup> (5)
5...	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -B $\begin{array}{c} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown C-CH_2 \\   \\ H_2 \end{array}$	42-43/19	38-40/15 (6)	0,834 2 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,828 <sup>20</sup> (6)	1,420 <sub>9</sub> <sup>20</sup>	1,420 9 <sup>20</sup>
6...	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> B $\begin{array}{c} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown C-CH_2 \\   \\ H_2 \end{array}$	67-70/15	—	0,842 9 <sub>4</sub> <sup>20</sup>	—	1,431 <sub>9</sub> <sup>20</sup>	—

*Rotation magnétique, susceptibilité et réfraction.* — Les résultats obtenus au cours de cette étude sont rassemblés dans le tableau II. Nous avons indiqué les valeurs expérimentales des rotations et susceptibilités moléculaires  $[\rho]_M$  et  $\chi_M$  obtenues dans les conditions habituelles (7), ainsi que celles de la réfraction  $R_M$  calculées à l'aide de la formule de Lorenz-Lorentz. Ces « valeurs mesurées » (a) sont ensuite comparées à des « valeurs calculées » (b) à partir des modules de liaisons déterminés au cours de l'étude des composés acycliques  $R_nB(OR)_{3-n}$  [(1) à (4)] et mentionnés au début de cette Note. En ce qui concerne la contribution des restes carbonés nous avons adopté les valeurs habituelles :

$$\begin{array}{lll} \rho_{(C-C)} = 18,50 \text{ } \mu\text{rd} \text{ (8)}, & \chi_{(C-C)} = -2,90 \cdot 10^{-6} \text{ u. é. m. (9)}, & R_{(C-C)} = 1,296 \text{ cm}^3 \text{ (10)}, \\ \rho_{(C-H)} = 27,25 \text{ } \mu\text{rd} \text{ (8)}, & \chi_{(C-H)} = -4,25 \cdot 10^{-6} \text{ u. é. m. (9)}, & R_{(C-H)} = 1,676 \text{ cm}^3 \text{ (10)}, \\ \rho_{(C-O)} = 14,2 \text{ } \mu\text{rd} \text{ (8)}, & \chi_{(C-O)} = -4,1 \cdot 10^{-6} \text{ u. é. m. (9)}, & R_{(C-O)} = 1,54 \text{ cm}^3 \text{ (10)}, \end{array}$$



TABLEAU II.

Composé.....	(I) RO—B $\begin{matrix} \diagup \text{O—CH}_2 \\ \diagdown \text{O—CH}_2 \end{matrix}$		(II) R—B $\begin{matrix} \diagup \text{O—CH}_2 \\ \diagdown \text{O—CH}_2 \end{matrix}$		(III) R—B $\begin{matrix} \diagup \text{O—CH}_2 \\ \diagdown \text{C—CH}_2 \\   \\ \text{H}_2 \end{matrix}$	
R.....	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .
N°.....	1.	2.	3.	4.	5.	6.
[ $\rho$ ] <sub>M</sub> (μrd) {	mesuré (a).....		406,9	549,8	554,0	696,3
	calculé (b).....		391,6	537,8	623,4	769,8
Δ[ $\rho$ ] <sub>M</sub> = (a) — (b).....	—	—	+ 15,3	+ 12,0	— 69,0	— 73,1
Δ[ $\rho$ ] <sub>M</sub> (moyenne).....	≈ 0 (1)		+ 13,6		— 71,0	
10 <sup>6</sup> χ <sub>M</sub> (u. é. m.) {	mesuré (a)...		— 72,9	— 96,1	— 93,6	— 114,1
	calculé (b)...		— 64,3	— 87,1	— 91,9	— 114,3
Δχ <sub>M</sub> = (a) — (b).....	— 0,8	— 0,7	— 8,6	— 9,0	— 1,7	+ 0,2
Δχ <sub>M</sub> (moyenne).....	≈ 0		— 8,8		0	
R <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> ) {	mesuré (a).....		27,36	36,00	38,30	47,39
	calculé (b).....		25,88	35,17	38,60	47,87
ΔR <sub>M</sub> = (a) — (b).....	+ 0,63	+ 0,30	+ 1,48	+ 0,83	— 0,30	— 0,48
ΔR <sub>M</sub> (moyenne).....	+ 0,46		+ 1,15		— 0,39	

Il apparaît immédiatement (*cf.* tableau II) que vis-à-vis des trois propriétés étudiées, les trois types de cycle ont des comportements très différents. En effet, pour les cycles (I) les valeurs mesurées et calculées des constantes moléculaires sont pratiquement identiques. Les composés du type (II) se caractérisent au contraire par une exaltation marquée des trois propriétés par rapport à celles des combinaisons acycliques :

$$\Delta[\rho]_M = (+13,6 \pm 1,6) \mu\text{rd},$$

$$\Delta\chi_M = (-8,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ u. é. m.}, \quad \Delta R_M = (+1,2 \pm 0,4) \text{ cm}^3.$$

Les composés du type (III), en ce qui les concerne, manifestent une dépréciation très importante du pouvoir rotatoire magnétique  $\Delta[\rho]_M = (-71,0 \pm 2,0) \mu\text{rd}$ , tandis que la susceptibilité et la réfraction expérimentales sont peu différentes des valeurs calculées :

$$\Delta\chi_M \simeq 0 \text{ n. é. m. C. G. S.} \quad \text{et} \quad \Delta R_M = (+0,4 \pm 0,1) \text{ cm}^3.$$

Ainsi apparaît une fois de plus la très grande sensibilité manifestée par l'effet Faraday à l'égard des modifications survenues dans les édifices moléculaires envisagés.

L'interprétation de ces résultats est actuellement difficile. Les exaltations ou dépréciations observées sont certainement en rapport avec des différences importantes entre les structures des trois cycles envisagés : état et mécanisme d'association de ces molécules dont on peut penser qu'elles présentent un certain degré de polymérisation <sup>(11)</sup>, modification de l'état des liaisons, déformation du cycle, etc. Des travaux actuellement en cours et, en particulier, l'étude de ces composés par résonance magné-



tique nucléaire ( $^{11}\text{B}$ ) devraient nous permettre de préciser la nature de ces différences de structure.

Quelle qu'en soit la cause, il est clair en tout cas que les dioxaboracyclopentanes (II) et plus encore les oxaboracyclopentanes (III) ne peuvent s'insérer dans le cadre de systématiques de liaisons qu'au prix de l'intervention d'incréments de structure appropriés.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3785.

(<sup>2</sup>) J.-P. LAURENT et M. PASDELOUP, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 133.

(<sup>3</sup>) F. GALLAIS, J.-P. LAURENT et G. CROS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4262.

(<sup>4</sup>) B. M. MIKHAÏLOV, T. A. SHCHEGOLEVA et Y. N. BUBNOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1962, p. 413.

(<sup>5</sup>) R. L. LETSINGER et I. H. SKOOG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1964, p. 4174.

(<sup>6</sup>) B. M. MIKHAÏLOV et V. A. DOROKHOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Ser. Khim.*, 5, 1964, p. 946.

(<sup>7</sup>) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 13<sup>e</sup> série, 6, 1961, p. 677.

(<sup>8</sup>) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(<sup>9</sup>) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(<sup>10</sup>) A. S. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514, et *Chem. and Ind.*, 1950, p. 358.

(<sup>11</sup>) A. FINCH et P. J. GARDNER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 927.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale,  
38, rue des Trente-six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Susceptibilité diamagnétique de quelques composés du phosphore tétracoordonné du type OP (X, Y, Z). Note (\*) de M. DANIEL VOIGT, Mme MARIE-CLAIRE LABARRE et M. LOUIS FOURNES, présentée par M. Paul Pascal.*

On donne les résultats des mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur une vingtaine de composés du type OP (X, Y, Z) (X, Y, Z = R, SR, OR, Cl).

Depuis quelques années, l'effet Faraday des composés du phosphore fait l'objet, au laboratoire, d'une étude détaillée ayant pour buts essentiels : l'établissement d'une systématique de rotations magnétiques de liaison applicable aux composés de cet élément et la résolution d'un problème encore controversé, celui de la nature réelle des liaisons  $\left(\bigtriangleright\text{P.O}\right)$  et  $\left(\bigtriangleright\text{P.S}\right)$  [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)].

Il nous a paru souhaitable d'effectuer dans le domaine du diamagnétisme une étude semblable afin de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes.

Ce travail présente, semble-t-il, un intérêt d'autant plus grand que les données actuellement disponibles dans le domaine du magnétisme sont sur ce sujet en très petit nombre : les seuls travaux, du reste fragmentaires, que nous ayons pu relever dans la littérature sont ceux du Pascal (<sup>3</sup>), de Zgadzai et Maklakov (<sup>4</sup>), de Lister et Marson (<sup>5</sup>), de Kido (<sup>6</sup>) et de Nievgi (<sup>7</sup>).

Cette Note rapporte les résultats des mesures de susceptibilité magnétique que nous avons effectuées sur 20 composés du type OP (X, Y, Z) (X, Y, Z = R, SR, OR, Cl), dont les préparations et les déterminations de densité et d'indice de réfraction ont fait l'objet de publications récentes [(<sup>8</sup>) à (<sup>11</sup>)].

Le dispositif de mesure des aimantations a lui aussi été déjà décrit (<sup>12</sup>). Rappelons simplement que la valeur maximale du champ d'induction est d'environ  $2,5 \cdot 10^4$  Oe : les poussées magnétiques observées dans ces conditions furent de l'ordre de 30 mg mais leur mesure étant effectuée à l'aide d'une balance Bunge au millièème de milligramme, la précision de cette méthode demeure satisfaisante (de l'ordre de 1 %).

L'eau bidistillée a été choisie comme substance étalon et sa susceptibilité spécifique a été prise égale à

$$- 0,720 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.}$$

Toutes nos mesures ont été faites à 20°C, et les densités  $d_4^{20}$  des échantillons préparés à cette occasion coïncident convenablement avec celles que nous avons publiées (1<sup>re</sup> colonne du tableau I).



TABLEAU I.

Composé.	$d_4^{20}$ .	$ \chi $ .	$\chi_{M \text{ exp.}}$	$\chi(-CH_2)$ .	$\chi_{M \text{ lit.}}$	Référence.
<i>du type O P(OR)<sub>3</sub> :</i>						
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,0693	—0,613	—111,6	—11,47	—115,3	(8)
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	1,0105	—0,651	—146,0	—11,73	—146,5	(10)
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .	0,9768	—0,680	—181,2	—10,77	—180,7	(10)
R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> . . . . .	0,9564	—0,692	—213,5	—	—	—
<i>du type O PR(OR)<sub>2</sub> :</i>						
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,0230	—0,639	—106,2	—11,50	—	—
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	0,9650	—0,676	—140,7	—11,07	—	—
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .	0,9521	—0,695	—173,9	—11,73	—	—
R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> . . . . .	0,9294	—0,719	—209,1	—11,30	—	—
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> . . . . .	0,9201	—0,726	—243,0	—	—	—
<i>du type O PR<sub>2</sub>(OR) :</i>						
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .	0,9251	—0,715	—167,4	—11,27	—	—
R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> . . . . .	0,9154	—0,728	—201,2	—11,45	—	—
R = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> . . . . .	0,8955	—0,749	—269,9	—	—	—
<i>du type O P(SR)<sub>3</sub> :</i>						
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,1746	—0,623	—143,4	—11,77	—	—
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	1,1034	—0,656	—178,7	—11,63	—	—
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .	1,0552	—0,679	—213,6	—	—	—
<i>du type O P(OR)<sub>2</sub>Cl :</i>						
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,1955	—0,570	—98,4	—11,45	—	—
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .	1,0766	—0,631	—144,2	—	—	—
<i>du type O P(OR)Cl<sub>2</sub> :</i>						
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	1,3139	—0,536	—94,9	—11,80	—	—
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .	1,2598	—0,559	—106,7	—	—	—
OPCl <sub>3</sub> . . . . .	1,6693	—0,441	—67,6	—	{ —67,8 —69	(10) [(11), (12)]
MOYENNE . . . . .				—11,45		

L'aimantation des dérivés chlorés a été mesurée en atmosphère soigneusement contrôlée (azote R sec), eu égard à leur grande sensibilité aux agents atmosphériques.

On trouvera dans le tableau I, en regard de chaque composé, les valeurs  $|\chi|$  et  $\chi_{M \text{ exp}}$  des susceptibilités spécifique et moléculaire auxquelles nous sommes parvenus. Dans les quelques cas où cela a été possible, nous en avons rapproché les déterminations que nous avons pu relever dans la littérature.

Dans la cinquième colonne de ce tableau, figure également la quantité  $\chi(-CH_2)$  qui représente la contribution d'un maillon méthylène, évaluée par comparaison directe d'un quelconque des composés étudiés avec son homologue immédiatement supérieur. On voit que  $\chi(-CH_2)$  est égal en moyenne à

$$-11,4 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.},$$



C. R. Acad. Sc. Paris, t. 282 (1976 1977).  
Série B — 1118

valeur qui s'identifie à celle qui est la plus généralement adoptée dans la littérature <sup>(13)</sup>.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) M-C. LABARRE, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1966.

(<sup>2</sup>) D. VOIGT et M-C. LABARRE, Communication au *Colloque national du C. N. R. S. sur les Composés organophosphorés*, Toulouse, septembre 1965.

(<sup>3</sup>) P. PASCAL, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 457 et 218, 1944, p. 57.

(<sup>4</sup>) E. A. ZGADZAI et A. I. MAKLAKOV, *Zh. Obsch. Khim.*, 34, n° 4, 1964, p. 1165; *Ilog. Nauchn. Konf, Kazansk Univ. Za*, 1962 (cf. *Chem. Abstr.*, 63, 1965, p. 12491 c).

(<sup>5</sup>) M. W. LISTER et R. MARSON, *Can. J. Chem.*, 42, n° 8, 1964, p. 1817.

(<sup>6</sup>) K. KIDO, *Se. Repts. Tohoku Univ.*, 21, 1932, p. 869.

(<sup>7</sup>) M. B. NEVGI, *J. Univ. Bombay*, 7, 1938, p. 82.

(<sup>8</sup>) M-C. LABARRE, D. VOIGT et R. WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.

(<sup>9</sup>) M-C. LABARRE, R. WOLF et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1932.

(<sup>10</sup>) D. VOIGT, M-C. LABARRE et R. TURPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2445.

(<sup>11</sup>) D. VOIGT, M-C. LABARRE et M. THERASSE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2210.

(<sup>12</sup>) Cf, par exemple : J-F. LABARRE, *Ann. Chim.*, 8, n° 13, 1963, p. 45.

(<sup>13</sup>) P. PASCAL, F. GALLAIS et J-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1644.

(Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une transformation conforme permettant de représenter l'impédance des électrodes poreuses.* Note (\*) de MM. **PHILIPPE BROUILLET**, **ALFRED GRUND**, **FERNAND JOLAS** et **ROBERT MELLET**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons exposé un mode de calcul de l'impédance des électrodes poreuses, c'est-à-dire de celles dans lesquelles la réaction électrochimique peut s'étendre à un volume.

Les relations mathématiques déjà établies <sup>(1)</sup> permettent de calculer l'impédance  $Z$  ( $|Z|$  en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) d'une telle électrode poreuse en fonction de la fréquence, si l'on connaît trois grandeurs : l'impédance  $z$  ( $|z|$  en  $\Omega \cdot \text{cm}^3$ ) caractéristique des phénomènes électrochimiques et les résistivités électro-

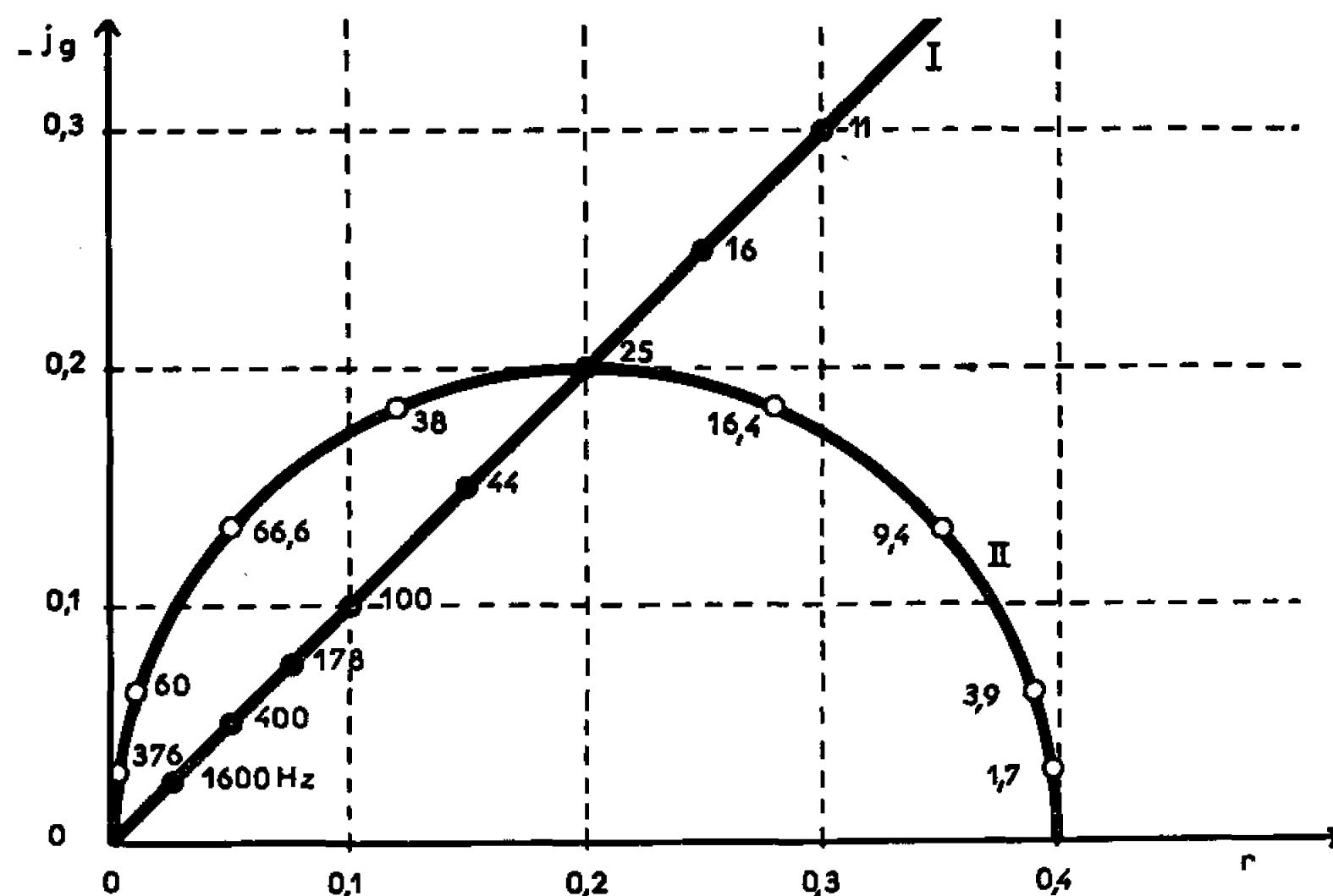


Fig. 1. — Réseau orthogonal correspondant aux impédances dues aux phénomènes électrochimiques.

nique  $\tau$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) et ionique  $\rho$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) des deux phases constitutives de l'électrode poreuse. Mais, en pratique, on cherche le plus souvent à retrouver ces trois grandeurs à partir des valeurs globales de l'impédance  $Z$  mesurée sur l'électrode poreuse. Déjà nous avons indiqué <sup>(1)</sup> qu'il était possible, sous certaines conditions, d'accéder par extrapolation des valeurs de l'impédance  $Z$  à la connaissance des résistivités  $\tau$  et  $\rho$  caractéristiques de l'électrode poreuse.

C'est un des buts du présent travail de montrer comment l'on peut, grâce à une transformation conforme, déduire l'impédance  $z$  due aux phénomènes électrochimiques de l'impédance globale  $Z$  de l'électrode poreuse — ou *vice versa*.



En premier lieu, il est préférable d'écrire les impédances  $z$  et  $Z$  dans des dimensions cohérentes. C'est pourquoi nous utiliserons, en vue de la transformation conforme que nous voulons établir, les fonctions complexes sans dimension :  $z = z/\rho l^2$  relatif à l'impédance due aux phénomènes électrochimiques, et  $\mathfrak{Z} = Z/\rho l$  relatif à l'impédance de l'électrode poreuse ( $l$  étant l'épaisseur en centimètres de l'électrode poreuse). De plus, par analogie avec la terminologie déjà utilisée pour l'impédance de l'électrode poreuse, nous distinguerons les fonctions complexes  $\mathfrak{Z}_a$ ,  $\mathfrak{Z}_{sc}$  et  $\mathfrak{Z}_{s^0}$  selon que l'électrode poreuse est bornée respectivement par une phase de conduction ionique et une phase de conduction électronique, par deux phases de conduction électronique ou par deux phases de conduction ionique.

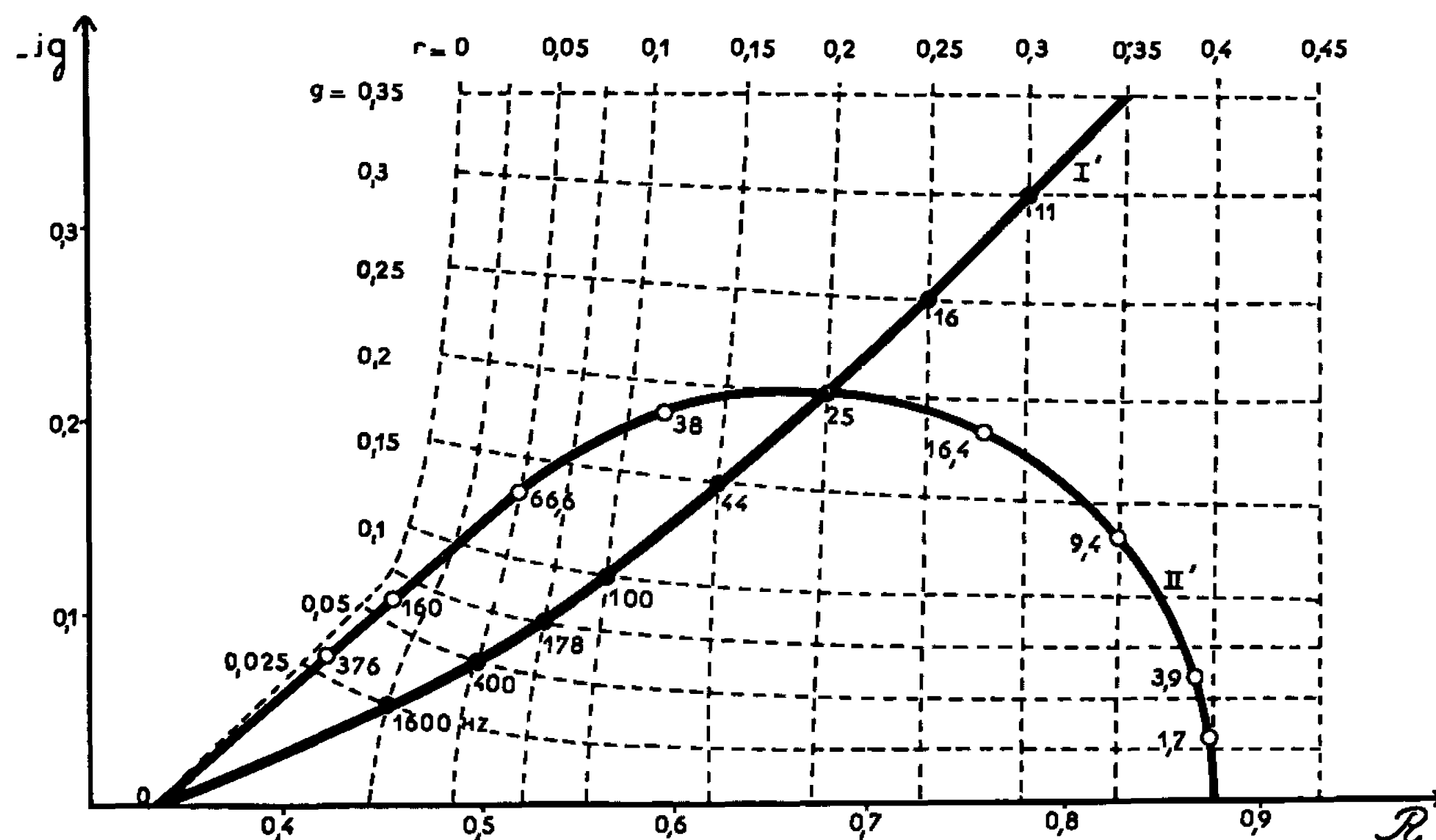


Fig. 2. — Réseau transformé de la figure 1 correspondant aux impédances des électrodes poreuses bornées de façon asymétrique.

La transformation conforme entre les fonctions complexes  $z(\omega)$  et  $\mathfrak{Z}(\omega)$  sera, d'après les équations (6), (8) et (9) de la Note précitée (<sup>1</sup>), basée sur les relations suivantes :

$$(1) \quad \mathfrak{Z}_a(z) = \frac{1}{\sigma + 1} \left[ 1 + \frac{2}{ql \operatorname{sh} ql} \right] + \frac{\sigma^2 + 1}{\sigma^2 + \sigma} \left[ \frac{1}{ql \operatorname{th} ql} \right],$$

$$(2) \quad \mathfrak{Z}_{sc}(z) = \frac{1}{\sigma + 1} + \frac{2}{\sigma^2 + \sigma} \left[ \frac{1}{ql \operatorname{th} ql} - \frac{1}{ql \operatorname{sh} ql} \right],$$

$$(3) \quad \mathfrak{Z}_{s^0}(z) = \frac{1}{\sigma + 1} + \frac{2}{1 + \frac{1}{\sigma}} \left[ \frac{1}{ql \operatorname{th} ql} - \frac{1}{ql \operatorname{sh} ql} \right],$$

où

$$(4) \quad \sigma = \frac{\rho}{\tau} \quad \text{et} \quad ql = l \sqrt{\frac{\rho + \tau}{z}} \quad \text{soit} \quad \sqrt{\frac{\sigma + 1}{\sigma z}}.$$

Pour effectuer la transformation  $\mathfrak{Z} = f(z)$ , il est nécessaire de décomposer les expressions de  $\mathfrak{Z}$  en parties réelle et imaginaire en utilisant l'opérateur  $j$ .



Nous posons donc

$$(5) \quad z = r + jg$$

et

$$(6) \quad ql = u + jv$$

en vue d'expliciter les deux fonctions :  $1/ql \operatorname{sh} ql$  et  $1/ql \operatorname{th} ql$  intervenant dans les expressions (1), (2) et (3).

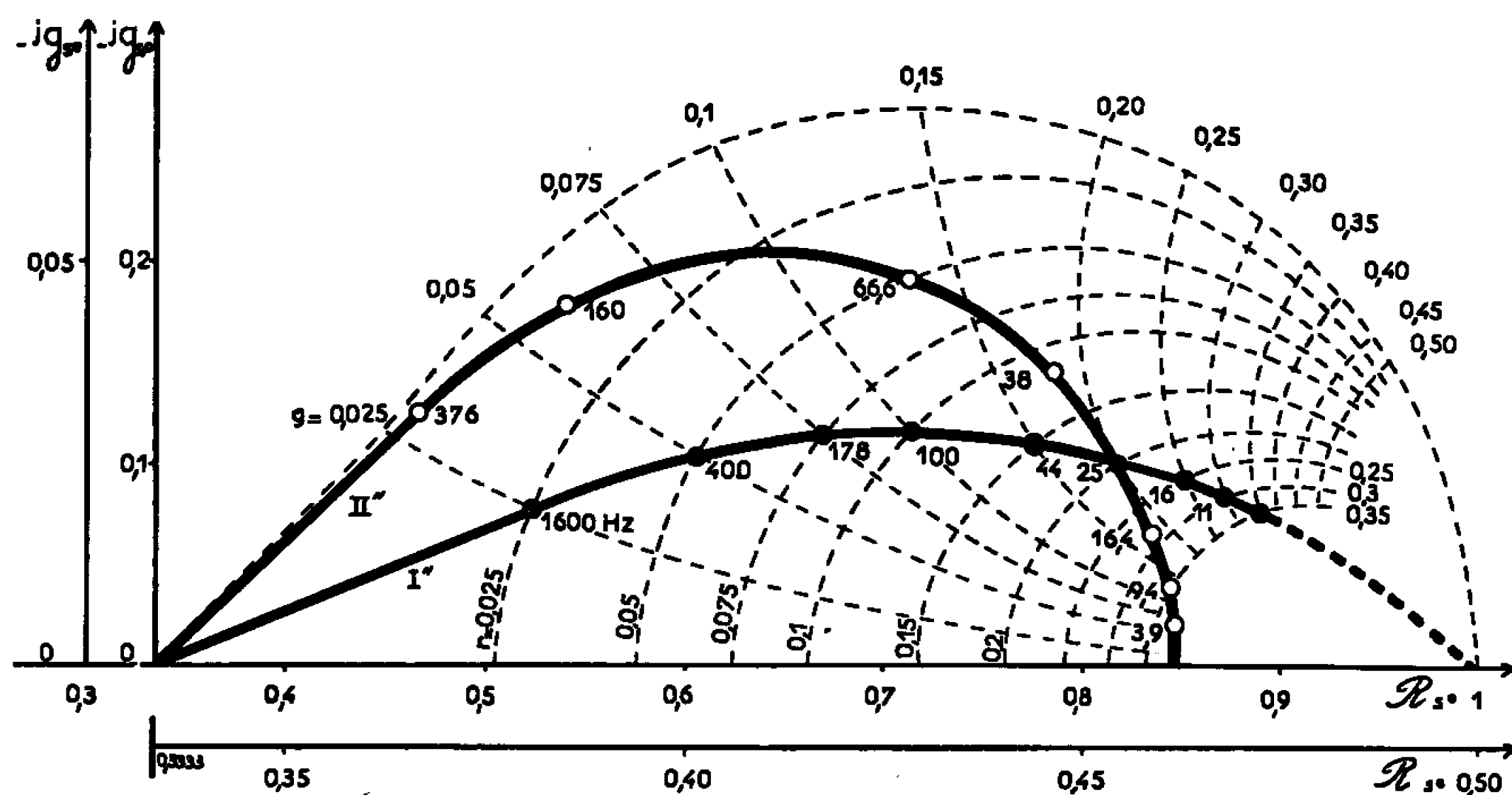


Fig. 3. — Réseau transformé de la figure 1.  
correspondant aux impédances des électrodes poreuses bornées de façon symétrique.

Des relations (4), (5) et (6), on obtient les expressions de  $u$  et de  $v$  :

$$(7) \quad u = \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{\sigma}}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sqrt{r^2 + g^2} + r}{r^2 + g^2}},$$

$$(8) \quad v = -\frac{\sqrt{1 + \frac{1}{\sigma}}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sqrt{r^2 + g^2} - r}{r^2 + g^2}}.$$

D'où l'on peut établir les relations

$$(9) \quad \frac{1}{ql \operatorname{sh} ql} = \left[ \frac{2 \cos v \operatorname{ch} u (u \operatorname{th} u - v \operatorname{tg} v)}{(u^2 + v^2) (\operatorname{ch} 2u - \cos 2v)} \right] - j \left[ \frac{2 \sin v \operatorname{sh} u (u \operatorname{coth} u + v \operatorname{cotg} v)}{(u^2 + v^2) (\operatorname{ch} 2u - \cos 2v)} \right],$$

$$(10) \quad \frac{1}{ql \operatorname{th} ql} = \left[ \frac{u \operatorname{sh} 2u - v \sin 2v}{(u^2 + v^2) (\operatorname{ch} 2u - \cos 2v)} \right] - j \left[ \frac{v \operatorname{sh} 2u + u \sin 2v}{(u^2 + v^2) (\operatorname{ch} 2u - \cos 2v)} \right].$$

Ces deux dernières relations introduites dans les expressions (1), (2) et (3) permettent d'établir dans le plan complexe des  $\mathfrak{Z}$  la transformée conforme d'un réseau orthogonal de coordonnées tracées dans le plan complexe des  $z$ . La correspondance entre les deux réseaux de coordonnées qui peut être établie pour diverses valeurs du rapport  $\sigma = \rho/\tau$  permet alors de lier aisément un nombre  $z$  à un nombre  $\mathfrak{Z}$  et *vice versa*.



Les figures illustrent deux exemples de cette transformation. La figure 1 représente en coordonnées orthogonales le plan complexe des fonctions  $z = r + jg$  relatives à l'impédance des phénomènes électrochimiques. A titre d'exemples, on a tracé sur la même figure les variations de  $z$  correspondant à deux types de phénomènes électrochimiques.

La variation linéaire correspond à une réaction électrochimique uniquement régie par un processus de diffusion. Dans ces conditions, et sous réserve de proportionnalité entre courant et tension, l'impédance électrochimique peut être écrite sous la forme <sup>(2)</sup> :

$$z = \frac{A}{\sqrt{f}} = j \frac{A}{\sqrt{f}},$$

où  $A$  est indépendant de la fréquence  $f$ . (Pour le tracé de la droite, nous avons pris  $A = 1$ ,  $\rho = 1$ ,  $l = 1$ .) Le deuxième exemple choisi correspond à une électrode essentiellement régie par une réaction de transfert électrochimique et comportant une double couche de capacité  $C$ . Dans ces conditions, et dans le domaine de proportionnalité entre courant et tension, l'impédance électrochimique est représentée dans le plan complexe par un demi-cercle correspondant à la relation <sup>(2)</sup> :

$$z = \frac{R}{1 + B^2 f^2} - j \frac{RBf}{1 + B^2 f^2},$$

où  $R$  représente la résistance de transfert et  $B$  est égal à  $2\pi RC$ . (Pour le tracé du demi-cercle, nous avons pris  $R = 0,4\Omega$ ,  $B = 4 \cdot 10^{-2} s$ ,  $\rho = 1$  et  $l = 1$ .)

Le réseau de la figure 2 correspond à la transformation conforme des coordonnées orthogonales du plan des  $z$  (fig. 1) dans le plan complexe des  $\mathfrak{Z}_u$  relatifs à l'impédance d'une électrode poreuse bornée par une phase de conduction ionique et une phase de conduction électronique.

En se référant au réseau de coordonnées ainsi établies, on a tracé sur la figure 2 les transformées des courbes I et II de la figure précédente dans le plan complexe des nombres  $\mathfrak{Z}_u$ . On obtient ainsi les courbes I' et II' montrant, selon le type du phénomène électrochimique, les variations de l'impédance d'une électrode poreuse bornée de façon asymétrique. (Pour les calculs de transformation, nous avons pris  $\sigma = 2$ ,  $\rho = 1$  et  $l = 1$ .)

Le réseau de la figure 3 correspond à la transformation conforme des nombres  $z$  dans le plan complexe des nombres  $\mathfrak{Z}_{sc}$  ou  $\mathfrak{Z}_s$  relatifs aux impédances des électrodes poreuses bornées de façon symétrique. Les courbes I'' et II'' correspondent pour les valeurs numériques déjà indiquées, aux transformées, dans ce plan, des courbes I et II de la première figure.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(1) PH. BROUILLET, A. GRUND, F. JOLAS et R. MELLET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4741.

(2) K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.

(Centre de Recherches de la Société « Les Piles Wonder », 77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine-Saint-Denis.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du pouvoir thermoélectrique initial du mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium fondu.* Note (\*) de M. ROGER CONNAN, M<sup>me</sup> JOSETTE DUPUY et M. JEAN BRENET, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions le pouvoir thermoélectrique du mélange binaire nitrate (Ag-Li) fondu. Les mesures ont permis de calculer une fonction  $P$  directement liée à l'interface et aux quantités de transport. Ces résultats diffèrent de ceux déjà obtenus dans la série nitrate d'argent-nitrates alcalins, laissant prévoir un effet Soret inverse.

Le montage est analogue à celui d'essais antérieurs de l'un de nous <sup>(1)</sup>, avec toutefois des dimensions plus réduites pour la cellule.

$\text{NO}_3\text{Ag}$  utilisé a été recristallisé, séché, fondu, maintenu pendant 2 h à la fusion avec barbotage d'azote, filtré et enfin solidifié.  $\text{NO}_3\text{Li}$  a subi les mêmes opérations, sans être recristallisé. Le mélange a été introduit liquide dans la cellule afin d'éliminer tout gradient de concentration. L'équilibre thermique est réalisé environ 35 mn après la création du gradient de température. Les températures sont mesurées au  $1/10^\circ\text{C}$  près dans les deux branches au niveau de chacune des électrodes. La f. é. m. entre les électrodes a été mesurée au microvolt près. Nous avons pris la moyenne de 20 mesures pour un gradient donné. Le pouvoir thermoélectrique correspondant à une composition a été calculé par la méthode des moindres carrés. La reproductibilité des mesures est de  $10\ \mu\text{V}$  jusqu'à la valeur 0,5 de la fraction molaire  $N_1$  en  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , puis diminue jusqu'à  $20\ \mu\text{V}$  pour les concentrations plus faibles. Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique initial à  $265 \pm 4^\circ\text{C}$  pour tout le domaine de concentration, température à laquelle les deux composants sont fondus. Pour plusieurs mélanges, nous avons vérifié l'influence de cette température sur la valeur du pouvoir thermoélectrique mesuré. La variation n'est pas importante si l'on se limite à  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

Les difficultés expérimentales ont été plus importantes pour ce mélange que pour ceux précédemment étudiés [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Elles sont dues essentiellement à la grande différence de densité entre  $\text{NO}_3\text{Ag}$  et  $\text{NO}_3\text{Li}$ . Cette différence est responsable de l'effet oublié (effet Gouy-Chaperon). Son influence sur la f. é. m. thermique a été étudiée en détail par Prigogine dans les milieux non électrolytiques. Il est important surtout pour les faibles concentrations en  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . La figure 1 montre l'aspect des courbes  $\Delta E = f(\Delta T)$ . Pour la valeur 0,3 de la fraction molaire  $N_1$ , l'écart à l'origine est dans un cas de  $+1\ \text{mV}$ , et dans l'autre de  $-1\ \text{mV}$ ; la différence de pente est de  $14\ \mu\text{V}$ , ce qui est de l'ordre de la dispersion des résultats dans cette zone. De plus, pour ce mélange et avec le modèle de cellule adopté, l'effet Soret se manifeste au bout de 4 à 5 h de mesures.



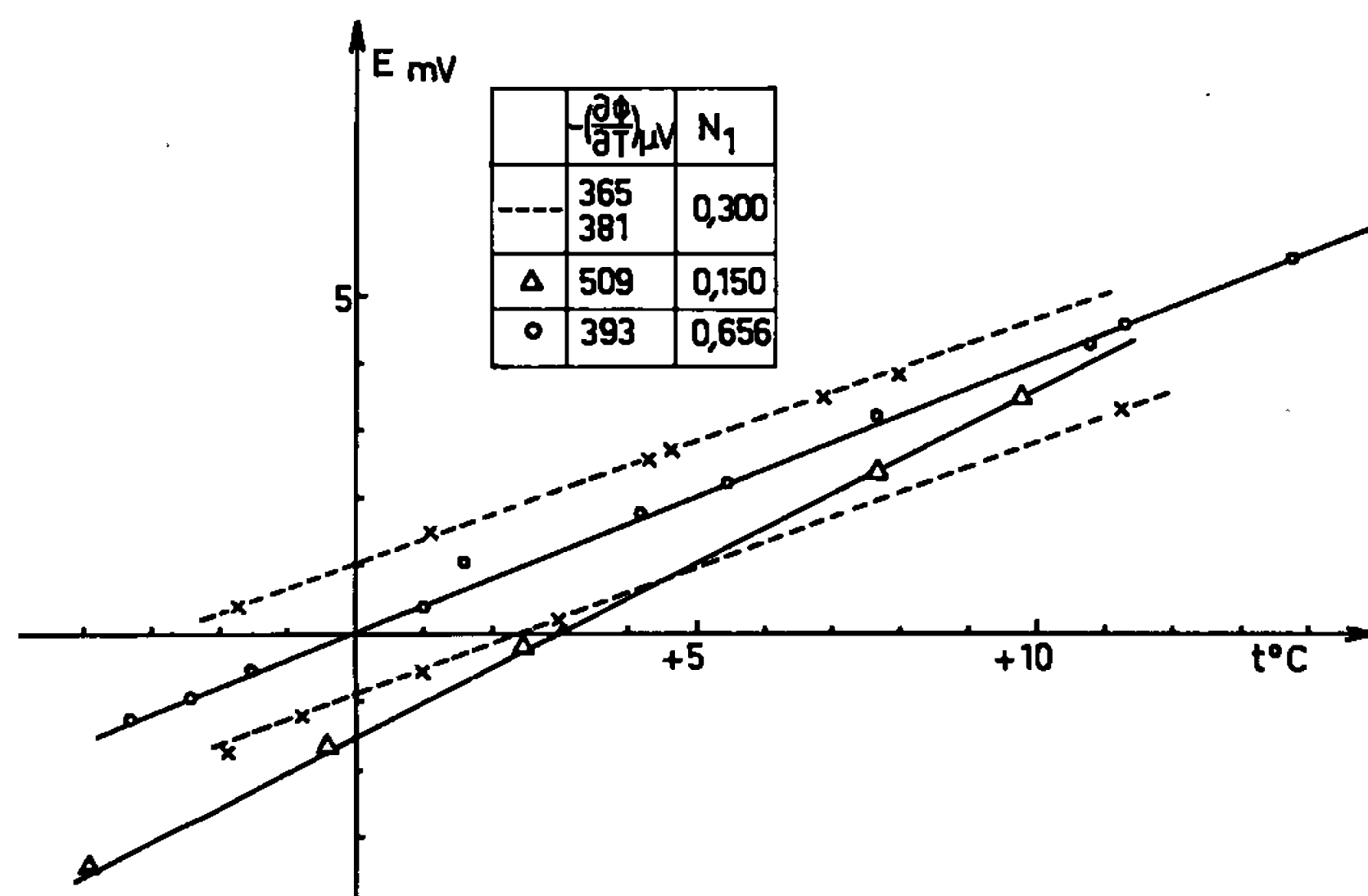


Fig. 1.

Nous avons rejeté systématiquement tout mélange qui pour une cause quelconque avait séjourné plus de 4 h dans la cellule, une « réhomogénéisation » ne nous ayant pas donné satisfaction.

Le pouvoir thermoélectrique est négatif par rapport aux conventions de signe généralement admises. Nous avons tracé la courbe

$$-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = f(\text{Log } N_1) \quad (\text{cf. fig. 2}).$$

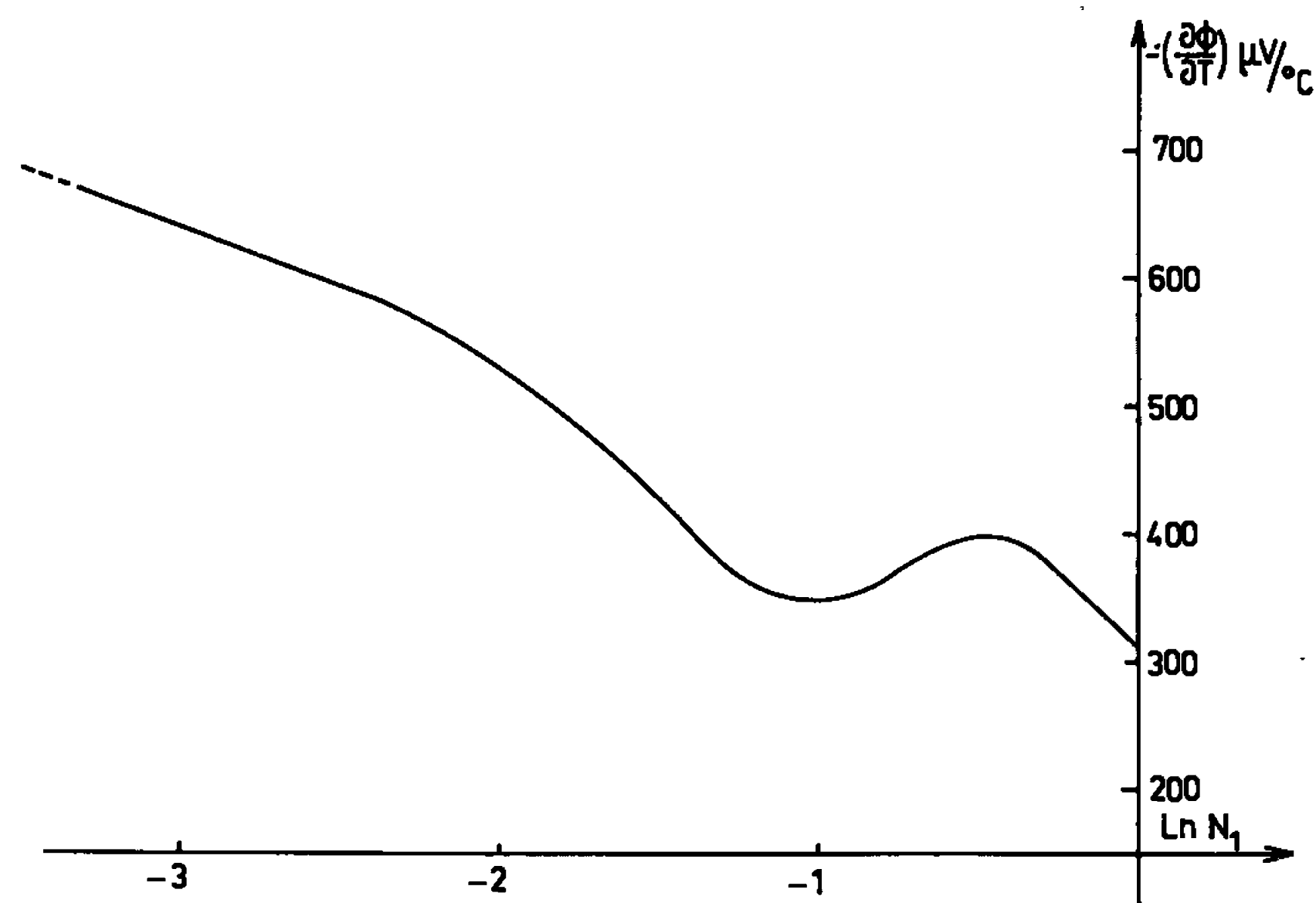


Fig. 2.

Dans les faibles concentrations en  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , la courbe est sensiblement rectiligne avec une pente voisine de  $R/F$ . Si l'on se réfère aux résultats obtenus en solutions aqueuses diluées [(4) à (7)], cela traduit un comporte-



ment de solution idéale. Nous devons rapprocher ce résultat de celui <sup>(2)</sup> obtenu pour le mélange  $\text{NO}_3(\text{Ag-Na})$  pour les valeurs inférieures à 0,1 en fraction molaire  $N_1$ .

La figure 3 représente également la variation de  $(\partial\Phi/\partial T)$  en fonction de  $N_1$ . L'allure exponentielle prise par la courbe dans les domaines de faibles concentrations en  $\text{NO}_3\text{Ag}$  correspond à la contribution de  $(\partial\Phi/\partial T)_{\text{hétérogène}}$ . Mais en général, nous n'avons pas de variations semblables à celles observées <sup>(3)</sup> pour la série  $\text{NO}_3\text{Ag}/\text{NO}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Na}, \text{Tl}$ ).

L'un de nous a montré <sup>(2)</sup> que l'influence de l'interface permet d'obtenir une fonction  $P$  directement liée aux grandeurs de transport pour des solutions régulières. Si nous effectuons le calcul de l'influence du mélange au terme d'interface dans l'hypothèse de la régularité au sens d'Hildebrand :

$$P_r = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{\text{mes}} - \frac{R}{F} \text{Log} N_1.$$

Si nous le comparons à la fonction

$$P = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{\text{mes}} - \left( \frac{R}{F} \text{Log} N_1 + \frac{R}{F} \text{Log} \gamma_1 - \frac{1}{F} \frac{\Delta\bar{H}_1}{T} \right)$$

calculée à partir des mesures de f. é. m. de piles de concentration <sup>(8)</sup> et de mesures calorimétriques <sup>(9)</sup>, nous obtenons un écart maximal de 13  $\mu\text{V}$ , valeur qui reste toujours inférieure à la précision de nos mesures (tableau).

$N_1$ .	$\Delta\bar{H}_1$ ( $\mu\text{V}$ ).	$\gamma_1$ .	$\left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{\text{mes}}$ ( $\mu\text{V}$ ).	$P$ ( $\mu\text{V}$ ).	$P_r$ ( $\mu\text{V}$ ).
1,0 .....	0,000	1,000	—310	—310	—
0,9 .....	0,006	1,026	—330	—322	—324
0,8 .....	0,026	1,058	—360	—343	—345
0,7 .....	0,058	1,094	—390	—362	—365
0,6 .....	0,100	1,145	—395	—354	—357
0,5 .....	0,16	1,224	—380	—325	—329
0,4 .....	0,23	1,329	—350	—276	—282
0,3 .....	0,32	1,474	—360	—264	—272
0,2 .....	0,42	1,656	—455	—326	—336
0,1 .....	0,65	1,905	—580	—395	—408

$\Delta\bar{H}_1$ , chaleur partielle de mélange du  $\text{NO}_3\text{Ag}$ ;

$\gamma_1$ , facteur d'activité du  $\text{NO}_3\text{Ag}$ .

Nous pouvons donc conclure, en accord avec les données calorimétriques <sup>(10)</sup>, au comportement régulier de ce mélange dans tous les domaines de concentrations. Dans ce cas, cette fonction s'écrit

$$P = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_0 - \frac{1}{FT} \sum_k \frac{t_k Q_k^*}{z_k}$$

dans laquelle  $(\partial\Phi/\partial T)_0$  représente le terme relatif à l'interface  $\text{NO}_3\text{Ag}$  pur/Ag métal,  $t_k$  et  $Q_k^*$  respectivement les nombres et chaleurs de transfert de l'espèce  $k$ , et  $z_k$  la charge de l'ion  $k$ .



Si nous traçons la courbe  $P = f(N_1)$  (fig. 3), nous remarquons trois domaines : deux domaines linéaires au-dessus de 0,7 et au-dessous de 0,3, une zone intermédiaire dans laquelle les variations sont moins régulières. En comparant ces résultats à ceux donnés pour les mélanges binaires de nitrates <sup>(3)</sup> Ag/X (X = Na, K, Tl) nous pouvons prédire un effet Soret

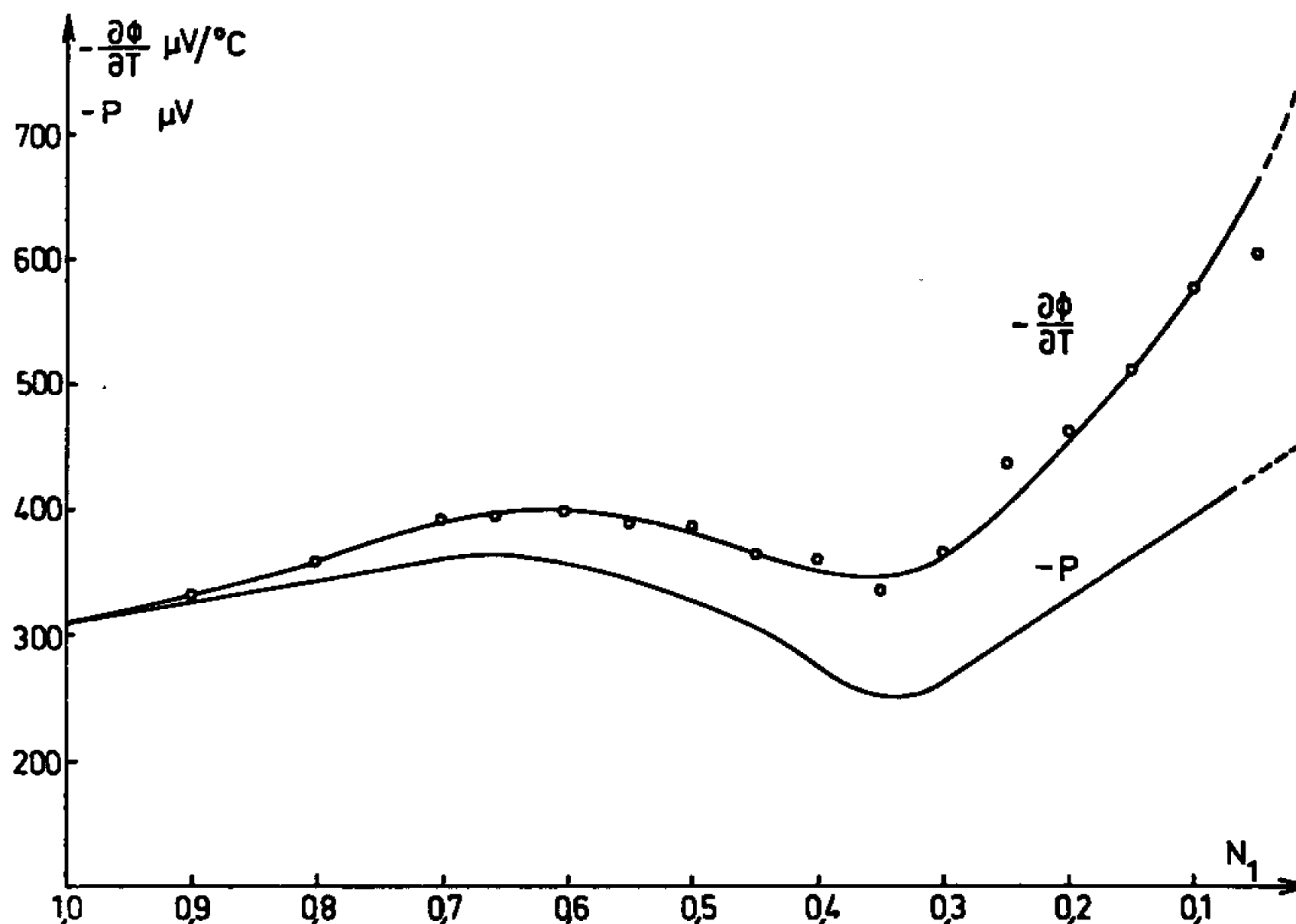


Fig. 3.

vraisemblablement de signe opposé à celui des autres, au moins dans les domaines extrêmes de concentration. La perturbation notée dans la région intermédiaire rendra certainement difficile la mesure expérimentale de l'effet Soret.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

<sup>(1)</sup> J. DUPUY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 158; *Thèse de Doctoral d'État*, Strasbourg, 1965.

<sup>(2)</sup> J. DUPUY, *Comptes rendus*, 262, 1965, p. 8.

<sup>(3)</sup> J. DUPUY, Y. NAKAMURA, S. BRILLANT et J. BRENET, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

<sup>(4)</sup> J. N. AGAR et W. G. BRECK, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1959, p. 167.

<sup>(5)</sup> H. J. V. TYRREL et G. L. HOLLIS, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 893.

<sup>(6)</sup> K. SASAKI, *J. Chem. Soc. Japan*, 82, 1961, p. 650.

<sup>(7)</sup> J. C. GOODRICH, F. R. GOYAN, E. E. MORSE, R. G. PRESTON et M. P. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4411.

<sup>(8)</sup> M. BAKES, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Strasbourg, 1965.

<sup>(9)</sup> O. J. KLEPPA, R. B. CLARKE et L. S. HERSCH, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 175.

<sup>(10)</sup> Y. DOUCET, C. VALLET et P. CANTERI, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2640.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide,  
Faculté des Sciences, 1, rue B.-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'oxydation superficielle d'un alliage de fer à 0,08 % de bore et sur la formation d'une porosité importante dans la pellicule d'oxyde.* Note (\*) de MM. FRANC VODOPIVEC et LADISLAV KOSEC, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'oxydation des alliages de fer contenant du bore, la zone interne de la pellicule d'oxyde s'enrichit en bore; lorsque l'oxydation est effectuée à 1000 ou 1100°, cette pellicule n'est pas compacte mais comprend de nombreux pores. Ces deux phénomènes, analogues à ceux qui avaient été observés dans le cas du phosphore, sont dus à la présence dans l'alliage d'un élément plus oxydable que le fer.

*Conditions des essais.* — Les essais ont été effectués sur des échantillons cylindriques d'un alliage de fer à 0,08 % de bore et 0,005 % de carbone. Cet alliage avait été préparé par M. Olette, à l'I.R.S.I.D., par fusion sous vide dans un four à induction à partir d'un fer électrolytique, dont la

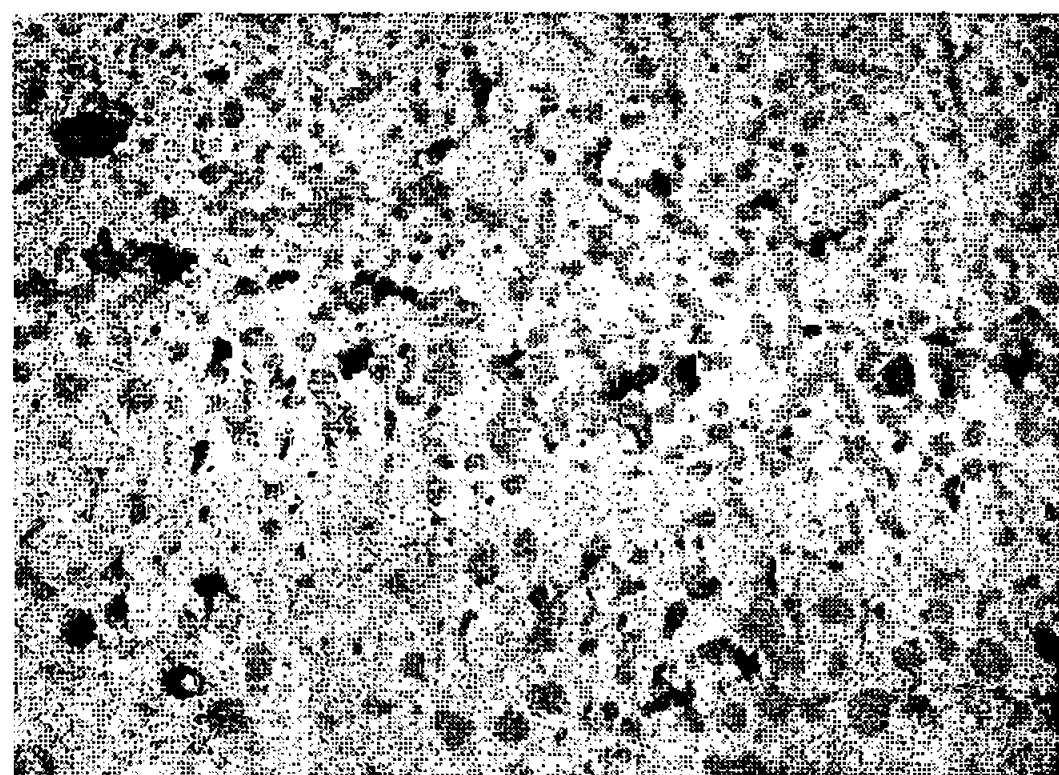


Fig. 1.

Fig. 1. — Alliage à 0,08 % de bore. Oxydé 24 h à 900°C.  
Aspect de la zone biphasée interne. Sans attaque. ( $G \times 500$ .)



Fig. 2.

Fig. 2. — Alliage à 0,08 % de bore. Oxydé 8 h à 1000°C.  
Aspect de la zone interne riche en pores. Sans attaque. ( $G \times 100$ .)

teneur en impuretés, autres que l'oxygène, ne dépassait pas 0,002 % par élément. Les échantillons étaient oxydés à l'intérieur d'un dispositif dérivé de celui qui a été utilisé par Chaudron et Collongues (<sup>1</sup>), dans une atmosphère constituée d'un mélange de 70 % de vapeur d'eau et 30 % d'hydrogène, à une température comprise entre 900 et 1100°C. Dans ces conditions, le fer s'oxydait à l'état de protoxyde de fer (une faible quantité de magnétite se formait cependant dans la pellicule d'oxyde pendant le refroidissement des échantillons). Les examens micrographiques ont porté sur les sections transversales des échantillons, convenablement polies.



*Examen micrographique.* — Les examens micrographiques montrent que, quelle que soit la température de l'oxydation, la pellicule d'oxyde est composée d'une couche externe de protoxyde de fer et d'une couche interne ayant une structure biphasée (*fig. 1*). On peut penser que les grains de la deuxième phase observée dans la région interne de la pellicule d'oxyde sont de même nature que le composé riche en bore, observé au moyen d'une technique autoradiographique par Plumensi et Kohn (<sup>2</sup>), dans la pellicule de calamine d'un acier inoxydable contenant du bore; il s'agit vraisemblablement de borate de fer.

Après une oxydation de 24 h à 900°, la zone interne biphasée est mince; le protoxyde de fer forme une couche compacte dans laquelle on n'observe pas de défauts qui se seraient produits au cours du processus de l'oxydation.



Fig. 3.

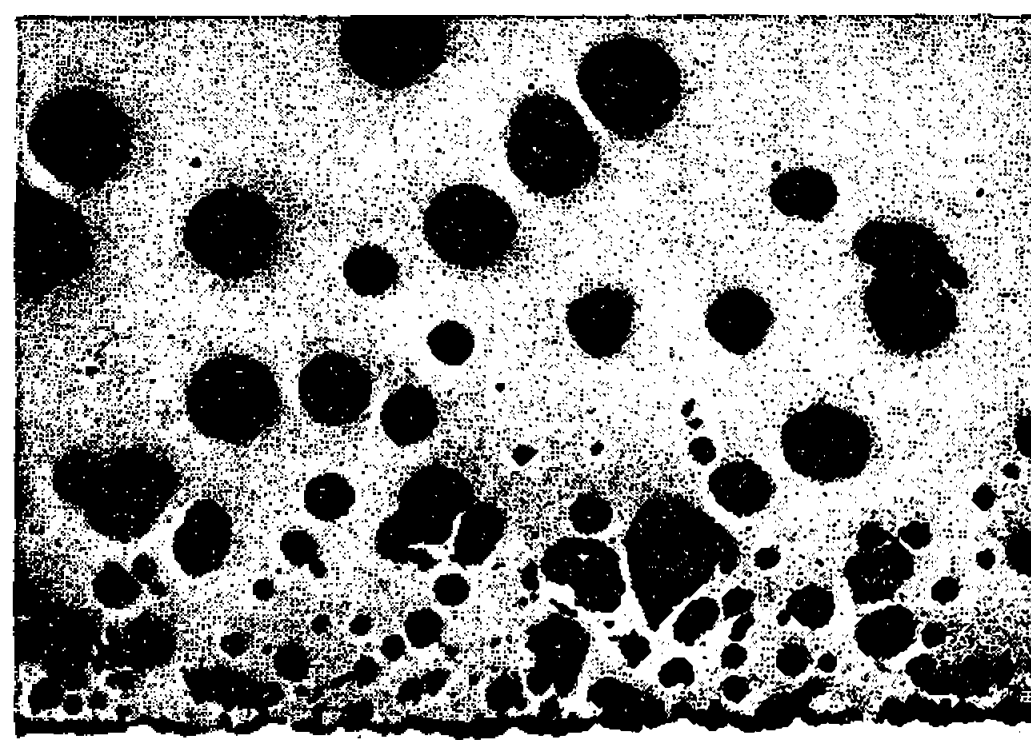


Fig. 4.

Fig. 3. — Alliage à 0,08 % de bore. Oxydé 6 h à 1100°C.  
Aspect de la zone biphasée interne. Attaque au nital. (G × 250.)

Fig. 4. — Acier au bore. Oxydé 6 h à 1100°C.  
Aspect de la zone interne riche en pores. Sans attaque. (G × 250.)

Mais, dans plusieurs cas, on a constaté que les deux régions de l'oxyde étaient séparées par une fissure, probablement formée au cours du refroidissement ou du polissage des échantillons.

Après oxydation de 8 h à 1000°, la pellicule d'oxyde est toujours formée d'une zone interne de structure biphasée due à l'existence d'un composé riche en bore, et d'une région externe de protoxyde de fer. Mais, au sein de la pellicule d'oxyde, on observe la présence de nombreux pores de forme irrégulière, et de taille moyenne d'autant plus grande qu'ils sont plus proches de la surface extérieure en contact avec l'atmosphère oxydante au cours du traitement d'oxydation (*fig. 2*).

Après oxydation à 1100°, la phase riche en bore se trouve répartie soit aux joints des grains du protoxyde (*fig. 3*), soit à l'interface métal-oxyde.



Ceci montre que cette phase s'est formée à l'état liquide à la température de l'oxydation, ce qui semble indiquer qu'elle est constituée d'un eutectique de borate de fer et de protoxyde de fer. On observe également de nombreux pores dans la pellicule d'oxyde, mais ceux-ci ont une forme arrondie (*fig. 4*).

Aux deux températures de 1000 et 1100°, on constate que le volume occupé par les pores est plus important dans la moitié interne de la pellicule d'acide située du côté du métal que dans la moitié externe proche de l'atmosphère.

Des essais d'oxydation ont été effectués dans les mêmes conditions sur un alliage de fer à 0,024 % de carbone et sur un alliage contenant 0,06 % de molybdène et 0,023 % d'oxygène préparés de façon semblable. Dans

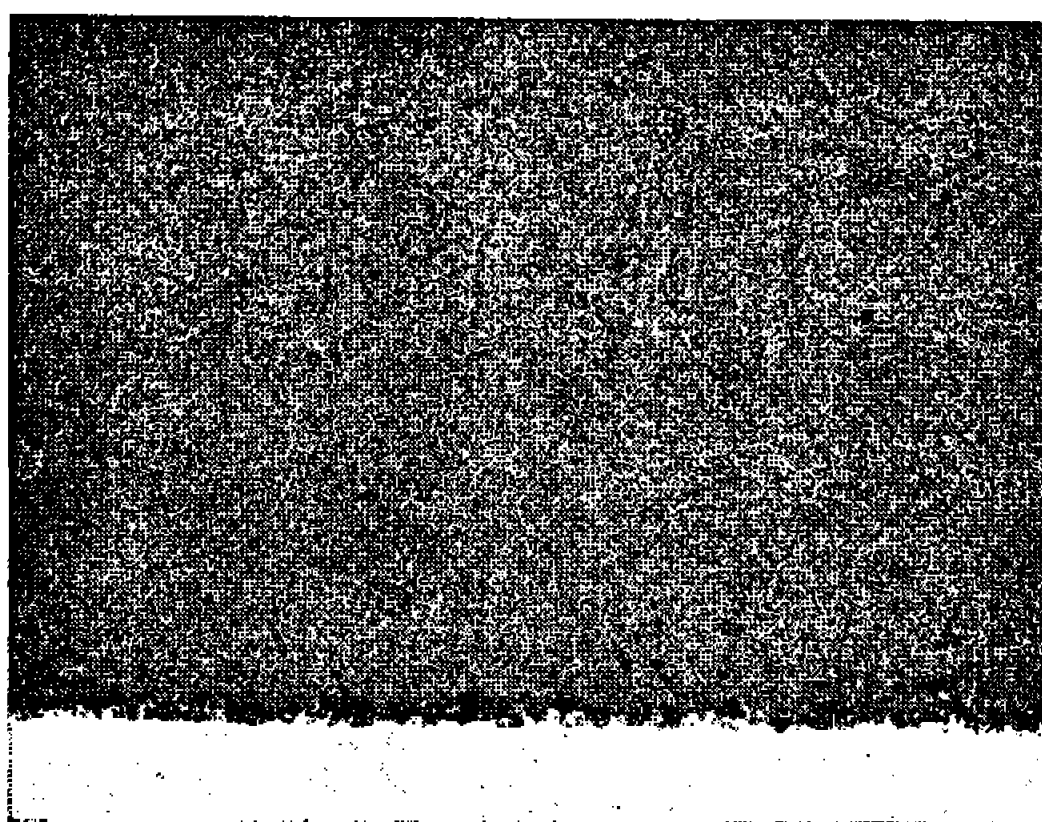


Fig. 5.

Fig. 5. — Alliage à 0,06 % de molybdène. Oxydé 8 h à 1000°C.  
Sans attaque. (G × 100.)

les deux cas, la pellicule de protoxyde est compacte et ne comprend que quelques petits pores (*fig. 5* et *6*); ceux-ci sont cependant plus nombreux et plus importants dans la région des bords de l'échantillon (*fig. 7*), comme l'avaient déjà remarqué Moreau et Cagnet (<sup>3</sup>). Dans le cas de l'alliage au molybdène, le profil de l'interface oxyde-métal est très irrégulier; cette observation confirme les conclusions tirées par Maldy (<sup>4</sup>) au sujet du rôle des impuretés moins oxydables que le fer sur la forme et le déplacement de l'interface au cours du processus d'oxydation. Un phénomène analogue avec pénétration préférentielle le long des joints des grains du fer avait également été observé dans le cas de l'arsenic (<sup>5</sup>).

**Conclusions.** — Le bore présent en petite quantité dans le fer se comporte, au cours de l'oxydation superficielle, comme le phosphore [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)]; on note cependant que le produit liquide de l'oxydation apparaît dans le cas du bore, à une température plus élevée que dans le cas du phosphore. La présence de pores dans la pellicule d'oxyde paraît devoir être mise en relation



avec la présence des produits de l'oxydation du bore ou du phosphore dans la pellicule d'oxyde; on peut penser que la formation de ces pores est favorisée par une certaine plasticité de cette pellicule qui lui permet de rester adhérente au métal. On peut supposer que les produits de l'oxydation de ces deux éléments, moins nobles que le fer, présents à l'interface oxyde-métal, gênent la résorption des lacunes, qui se déplacent au cours de la croissance de la pellicule d'oxyde depuis la surface en contact avec l'atmosphère oxydante vers l'interface métal-oxyde.

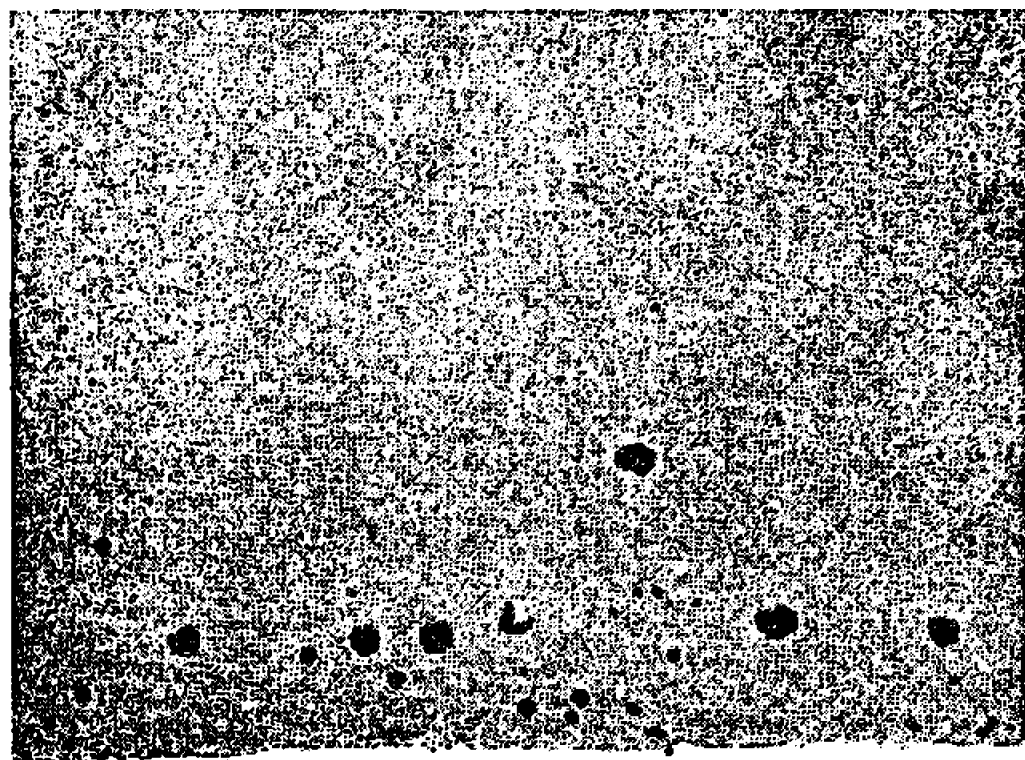


Fig. 6.

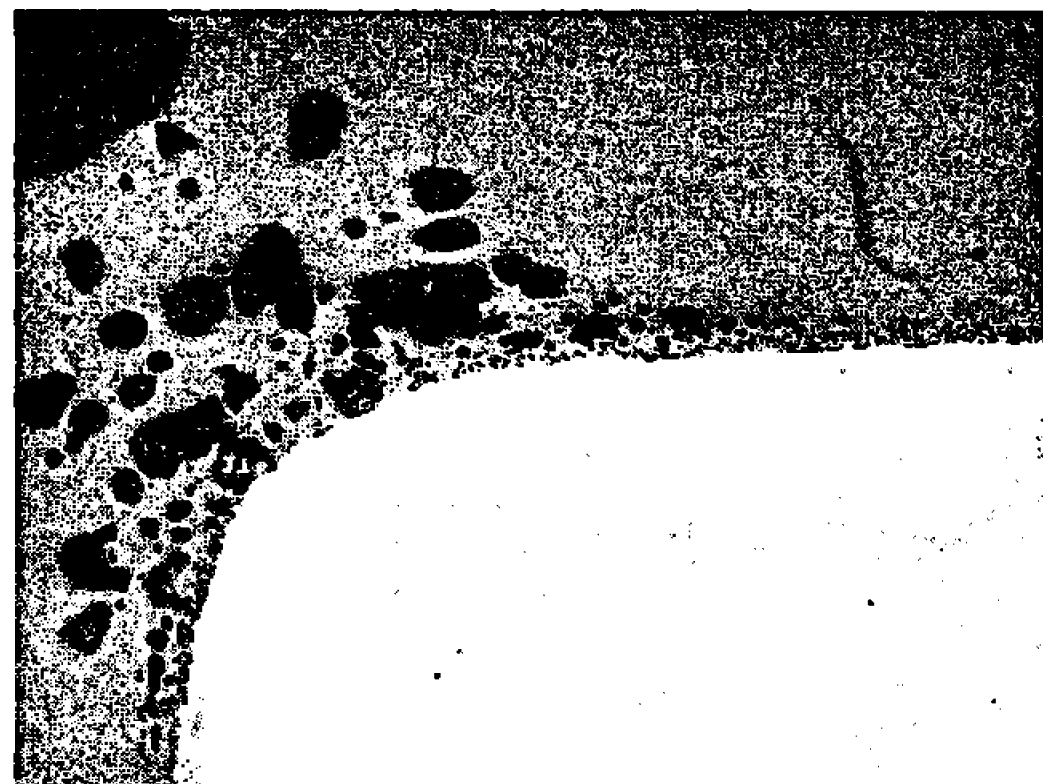


Fig. 7.

Fig. 6. — Alliage à 0,024 % de carbone. Oxydé 8 h à 1000°C. Sans attaque. ( $G \times 100$ .)

Fig. 7. — Alliage à 0,024 % de carbone. Oxydé 8 h à 1000°C. Sans attaque. ( $G \times 100$ .)

Le déplacement de pores en sens contraire, à l'intérieur de la pellicule d'oxyde, paraît être d'autant plus rapide que leur taille est plus importante, ce qui suggère que ce déplacement se fait suivant un mécanisme qui met en jeu la diffusion en phase gazeuse à l'intérieur même des pores.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) G. CHAUDRON et R. COLLONGUES, *Rev. de Métall.*, 48, 1951, p. 917.

(<sup>2</sup>) J. P. PLUMENSI et A. KOHN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5651.

(<sup>3</sup>) J. MOREAU et M. CAGNET, *Rev. de Métall.* 55, 1958, p. 1091.

(<sup>4</sup>) J. MALDY, *Mém. Scient. Rev. de Métall.*, 62, 1965, p. 379 et 439.

(<sup>5</sup>) F. VODOPIVEC et A. KOHN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 448.

(<sup>6</sup>) F. VODOPIVEC, A. KOHN et J. BENARD, *Comptes rendus*, 250, 1962, p. 269.

(<sup>7</sup>) F. VODOPIVEC, A. KOHN, J. PHILIBERT et J. MANENC, *Mém. scient. Rev. de Métall.*, 60, 1963, p. 802.

(Institut de Métallurgie, Ljubljana, Yougoslavie.)



CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude du coefficient de Brewster de copolymères polyesters insaturés-styrolène. Influence de la réticulation et de la température.* Note (\*) de MM. JEAN-CLAUDE ROSSO et BERNARD PERSOZ, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude porte sur une série de succinofumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène. Le coefficient de Brewster, rapport de la biréfringence à la contrainte, est déterminé systématiquement en fonction de la température, du nombre de nœuds de réticulation et de la teneur en styrolène. Les variations avec la température définissent les différents états physiques du copolymère. Pour les composés vitreux, la valeur limite obtenue par extrapolation vers un allongement nul, permet d'obtenir une expression analytique de la biréfringence en fonction de la déformation.

Les composés macromoléculaires étudiés et précédemment décrits <sup>(1)</sup> sont des succinofumarates de diéthylène-glycol copolymérisés avec du styrolène et dont la réticulation est réglée en faisant varier les rapports

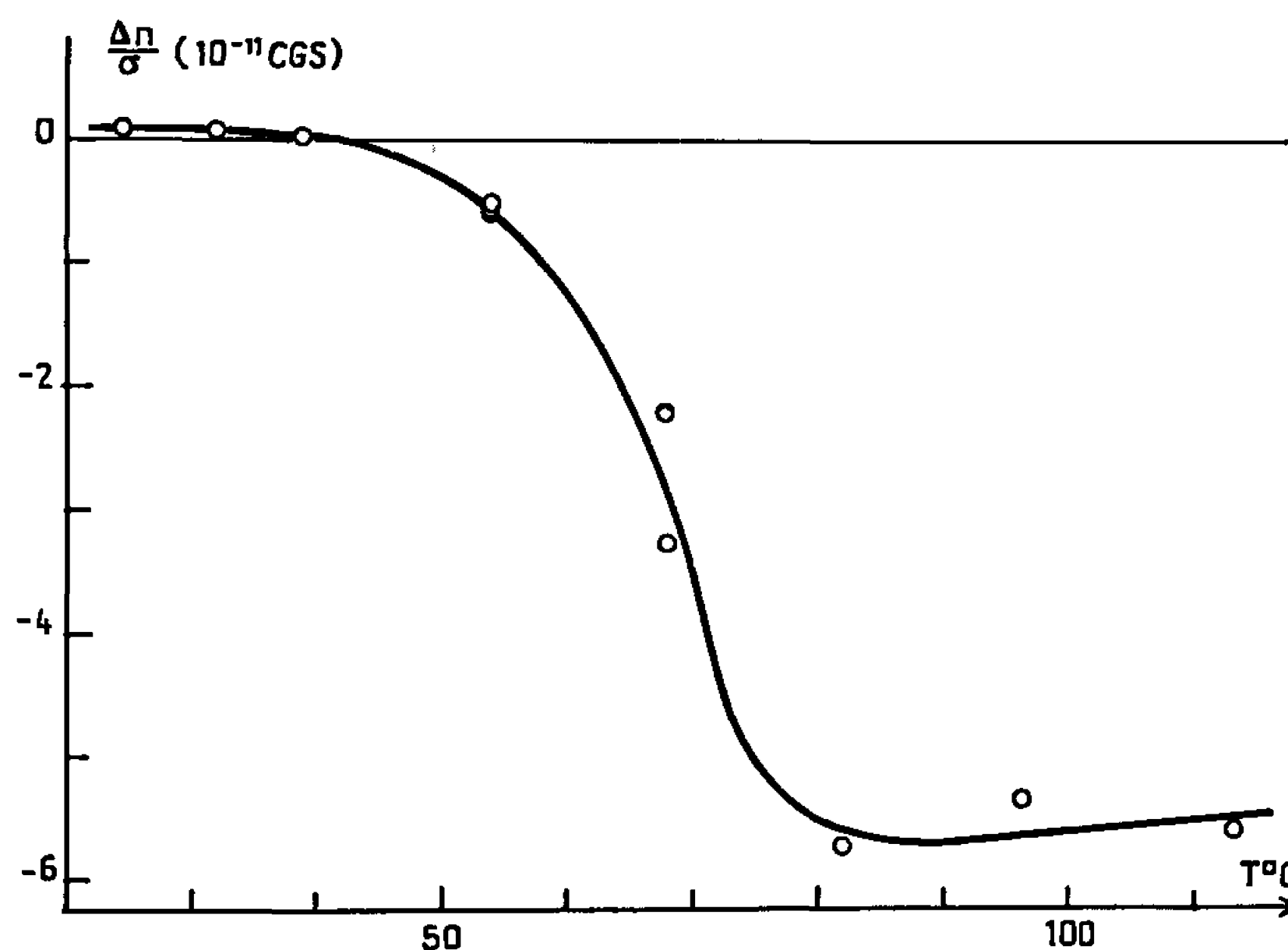


Fig. 1.

molaires  $m$  du diacide insaturé et  $s$  du styrolène à la quantité totale de diacide.

Certains résultats de biréfringence mécanique, nécessaires à la compréhension de cet exposé, ont déjà fait l'objet d'une Note <sup>(2)</sup>. Pour les composés vitreux, la biréfringence  $\Delta n$ , positive après l'application de la contrainte  $\sigma$  maintenue ensuite constante, est une fonction décroissante de la déformation  $\epsilon$ . Par contre, lorsque le composé est dans la zone de transition ou à l'état caoutchoutique, la biréfringence, négative dès le début de



l'expérience, est proportionnelle, dans les mêmes conditions, à l'allongement. Dans tous les cas, le rapport

$$\beta = - \frac{d\Delta n}{d\varepsilon}$$

est caractéristique du copolymère et pratiquement indépendant de la température.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *Coefficient de Brewster mesuré 1 mn après l'application de la contrainte.* — Les valeurs du coefficient de

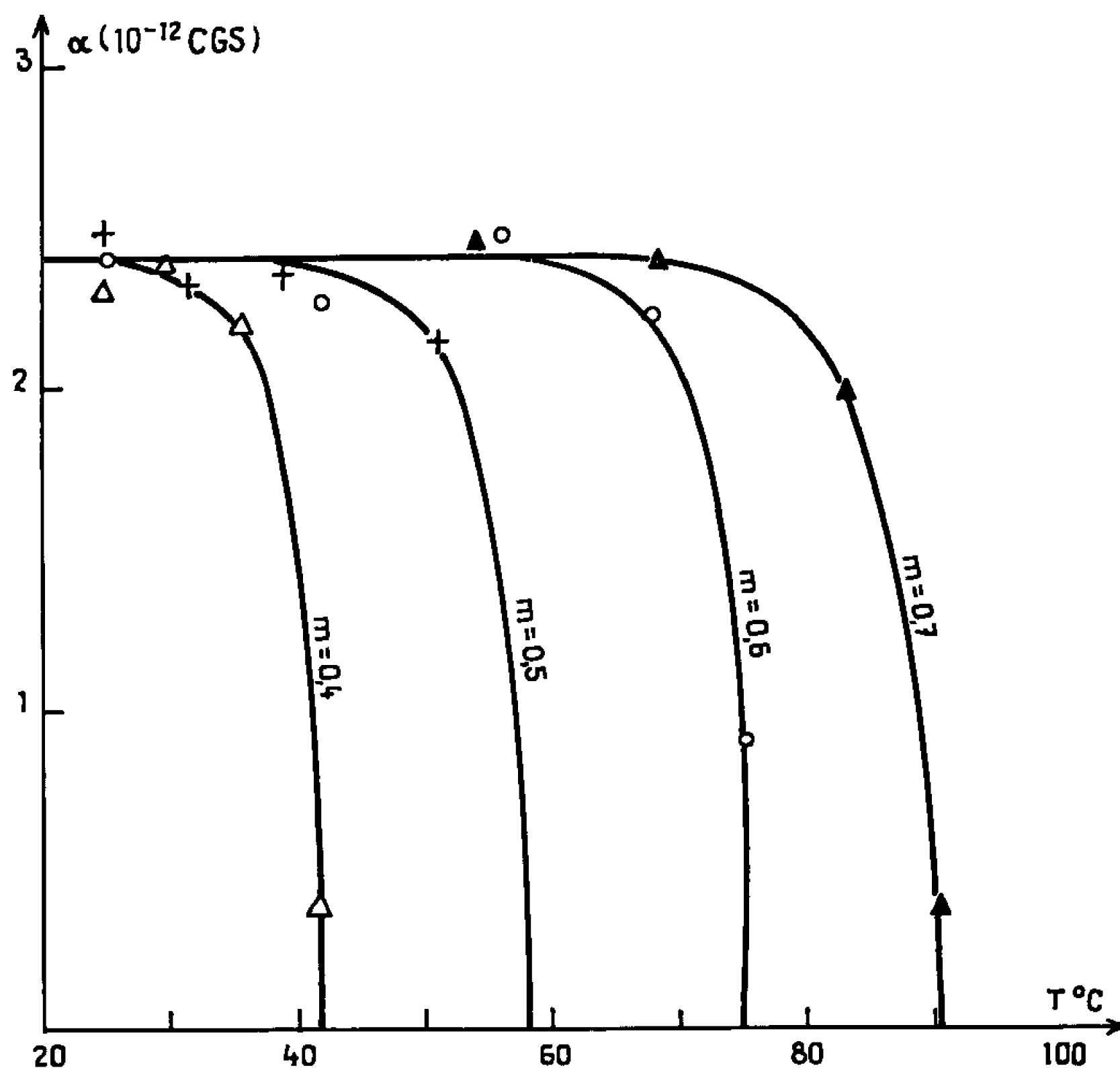


Fig. 2.

Brewster  $\Delta n/\sigma$  sont relevées sur les graphiques 1 mn après l'application de la contrainte. Pour ce temps, en effet, la détermination de la biréfringence est correcte et le comportement optique peut être considéré comme linéaire jusqu'à des allongements de  $17 \cdot 10^{-3}$ . Ce rapport  $\Delta n/\sigma$ , qui ne dépend pratiquement que du copolymère et de la température, permet de séparer trois zones distinctes correspondant respectivement à l'état vitreux, à l'état de transition et à l'état d'élasticité caoutchoutique.

La figure 1 donne un exemple du phénomène observé. Le palier supérieur correspond à l'état vitreux et le palier inférieur à l'état caoutchoutique.

Ce genre de diagramme conduit à définir, pour chacun des composés, deux températures de transition. La première, température de transition vitreuse  $T_g$ , obtenue par l'intersection de la courbe avec l'axe des tem-



pératures ( $\Delta n = 0$ ), est en moyenne inférieure de  $8^\circ$  à celle qui résulte des expériences de fluage (<sup>3</sup>). L'autre température, définie par l'intersection des tangentes à la courbe au point d'inflexion et au palier caoutchoutique, est environ à  $35^\circ\text{C}$  au-dessus de  $T_g$ .

*Coefficient de Brewster limite  $\alpha$ .* — Nous appellerons ainsi la biréfringence extrapolée à un allongement nul, rapportée à la contrainte. Elle s'obtient donc sur les diagrammes biréfringence-déformation (<sup>2</sup>) par l'intersection avec l'axe des ordonnées  $\Delta n$ , de la droite représentative de la biréfringence en cours de fluage. Cette valeur est positive pour les composés vitreux et nulle pour les composés se trouvant dans la zone de transition ou à l'état caoutchoutique.

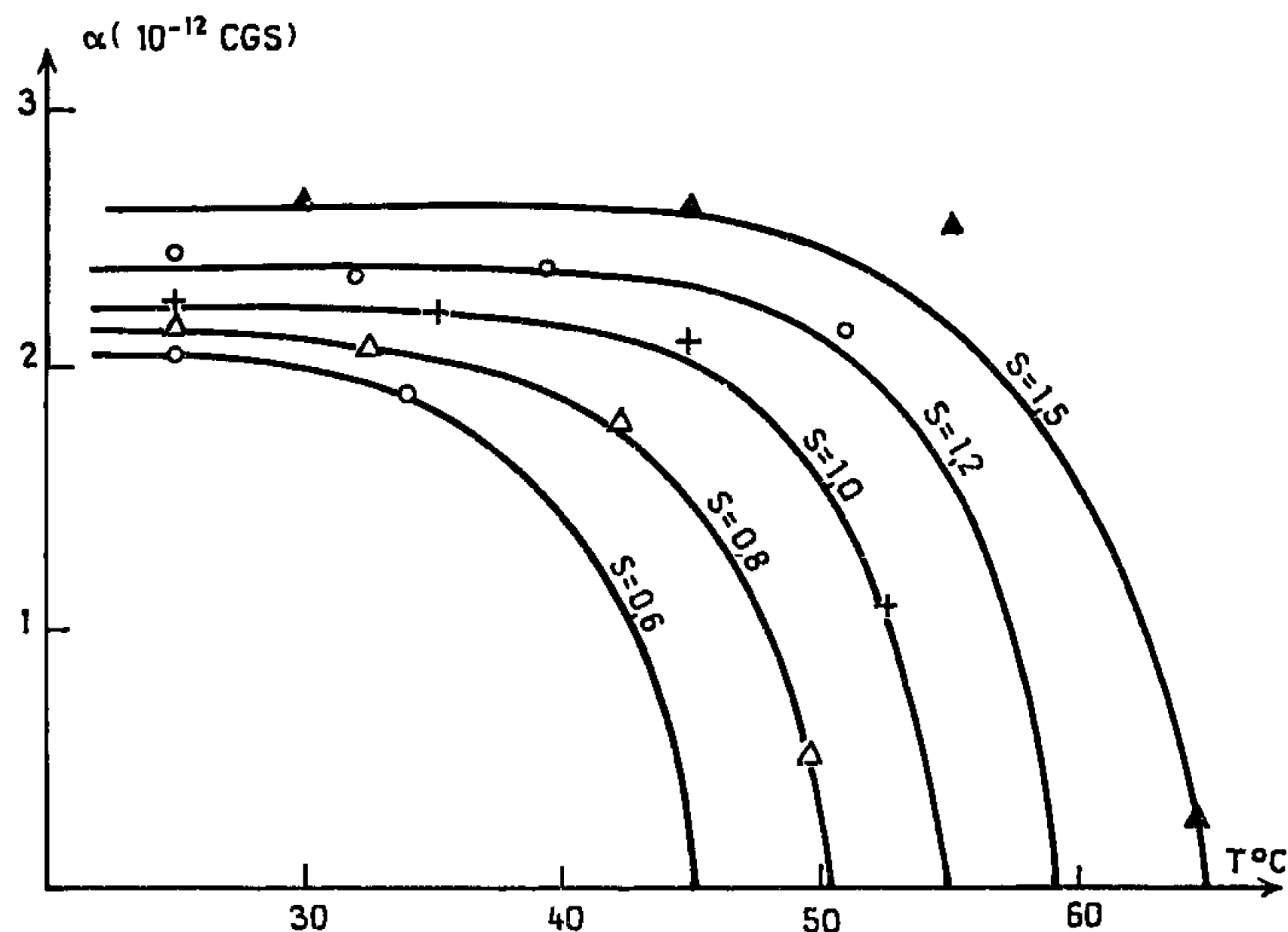


Fig. 3.

Dans le domaine de linéarité le paramètre  $\alpha$  reste indépendant de la contrainte, mais varie avec la température et la composition du copolymère. La figure 2 représente ces variations thermiques pour différents teneurs en nœuds de réticulation ( $m$ ) et une teneur constante en styrolène :  $s = 1,2$ . Quant à la figure 3, elle donne ces mêmes variations pour différentes valeurs de  $s$  et pour  $m$  constant et égal à 0,5.

Dans tous les cas le paramètre  $\alpha$ , pratiquement constant et indépendant de  $m$  pour les basses températures, décroît très brutalement pour s'annuler aux approches de la température de transition vitreuse. L'intersection des courbes avec l'axe des températures, bien qu'imprécise à cause de l'interpolation, ne présente qu'un écart de 2 à 3 degrés avec les températures de transition définies ci-dessus pour  $\Delta n = 0$ . Cette différence s'explique par le fait que les unes sont déterminées par l'ensemble des



résultats issus d'une expérience, tandis que les autres ne font intervenir qu'un temps particulier : 1 mn.

EXPRESSION ANALYTIQUE DES DIAGRAMMES BIRÉFRINGENCE-DÉFORMATION. — La combinaison des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  suggère, pour les copolymères se trouvant dans la zone vitreuse, une fonction linéaire du type

$$\Delta n = \alpha(T) \sigma - \beta \varepsilon(T, t).$$

Les copolymères insuffisamment réticulés donnent lieu, par écoulement visqueux, à une déformation non recouvrable  $\varepsilon_n$ , qui n'intervient dans la biréfringence que par sa vitesse, elle-même proportionnelle à  $\sigma$ . Dans ce cas particulier, l'allongement à multiplier par  $\beta$  n'en est que la partie recouvrable, comme cela a déjà été signalé à propos du polystyrène <sup>(4)</sup> :

$$\Delta n = \alpha(T) \sigma - \beta [\varepsilon(T, t) - \varepsilon_n(T, t)].$$

Lorsque la température de transition vitreuse est atteinte, le paramètre  $\alpha$  tend vers zéro et, de ce fait, la biréfringence devient proportionnelle à la déformation

$$\Delta n = -\beta \varepsilon(T, t).$$

Ce n'est que dans le domaine d'élasticité caoutchoutique que cette dernière expression peut être facilement transformée et reliée au module d'Young  $E$ , maintenant indépendant du temps :

$$\frac{\Delta n}{\sigma} = -\frac{\beta}{E},$$

pour devenir comparable à l'expression théorique proposée par Kuhn <sup>(5)</sup> et Treloar <sup>(6)</sup>.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) J.-C. Rosso et B. Persoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1649.

(2) J.-C. Rosso et B. Persoz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 736 et *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, 1965.

(3) J.-C. Rosso et B. Persoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5550.

(4) B. Persoz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3189 et *Bulletin du G.A.M.A.C.*, 6, n° 4, 1961, p. 3.

(5) W. Kuhn, *J. Polym. Sc.*, 1, 1946, p. 380.

(6) L. R. G. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 1947, p. 277.

(Office National d'Études et de Recherches aérospatiales,  
29, avenue de la Division-Leclerc,  
Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.)



PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Greffage radiochimique à l'état vitreux*. Note (\*) de M. ADOLPHE CHAPIRO, M<sup>me</sup> ANNA-MARIA JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et M. DANIEL ROUSSEL, présentée par M. Georges Champetier.

Une polymérisation rapide a été observée lors de l'irradiation à  $-78^{\circ}$  de mélanges de méthacrylate de méthyle et de polystyrène. Le fractionnement du produit de la réaction a montré la présence de copolymère greffé. Des résultats analogues ont été obtenus avec des mélanges de styrène, d'acrylonitrile et de poly(méthacrylate de méthyle). Enfin des films de poly(chlorure de vinyle) gonflés de styrène et d'acrylonitrile ont été irradiés à  $-78$  et  $-196^{\circ}$ . Dans tous les cas on a constaté un greffage, la réaction étant plus rapide avec l'acrylonitrile.

Plusieurs études effectuées dans notre laboratoire ont montré que des polymérisations très rapides ont lieu lorsqu'on irradie à  $-78^{\circ}$ , avec des rayons X ou  $\gamma$ , des mélanges de monomères vinyliques avec certaines huiles qui forment un verre à basse température [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)]. Plus récemment, des expériences ont été effectuées avec des polymères organiques gonflés de monomère et refroidis à une température inférieure au point de vitrification du mélange. Nous avons alors constaté que l'irradiation de tels systèmes conduisait à des polymérisations rapides et que le monomère se greffait sur le polymère utilisé pour constituer le milieu vitreux. Plusieurs systèmes ont été examinés.

1. *Greffage sur le polystyrène à  $-78^{\circ}$* . — Des mélanges en proportions variables de méthacrylate de méthyle et d'un polystyrène commercial ont été dégazés et scellés sous vide. Ils étaient ensuite homogénéisés dans un thermostat à  $25^{\circ}$ , puis refroidis à  $-78^{\circ}$  et irradiés à cette température avec des rayons  $\gamma$  du cobalt 60 à une intensité de 106 rad/s. Après une dose de 8,4 Mrad on a obtenu les conversions suivantes du monomère :

% de méthacrylate de méthyle dans le mélange (en poids).....	90	80	70	60	50	40	30	20
% de conversion du monomère après 8 Mrad.....	1,8	3,0	14,2	32,3	62,9	68,6	72,9	62,6

On voit que comme dans le cas des mélanges avec les huiles, la vitesse de polymérisation est maximale dans les solutions diluées en monomère, qui sont transparentes à  $-78^{\circ}$ , ce qui indique que le monomère n'y est pas cristallisé (<sup>5</sup>).

Le polymère obtenu à partir du mélange 50-50 a été soumis à une précipitation fractionnée. Le solvant utilisé était un mélange à volumes égaux de benzène et de chlorobenzène; le précipitant était l'éther de pétrole (<sup>6</sup>).



Le tableau suivant donne en fonction du  $\gamma$  de précipitation le poids de chaque fraction et sa teneur en polystyrène.

Fraction n°	$\gamma$ de précipitation.	Poids.	% PS.
1.....	0 — 0,43	0,277 5	6,2
2.....	0,43 — 0,50	0,145 1	23,8
3.....	0,50 — 0,55	0,046 9	34,9
4.....	0,55 — 0,615	0,121 8	64,4
5.....	0,615 — 0,62	0,116 2	80,9
6.....	0,62 — 0,64	0,263 5	84,4
7.....	0,64 — 0,70	0,210 1	100
8.....	0,70 — 0,921	0,056 5	100
9.....	0,921 — 1	0,093 1	100

Le rendement pondéral du fractionnement était de 97,2 %.

La courbe de fractionnement correspondante se distingue très nettement du fractionnement d'un mélange des deux homopolymères dans les mêmes conditions; en effet, ceux-ci précipitent séparément : le poly(méthacrylate de méthyle) à  $\gamma = 0,43$  et le polystyrène ne commence à précipiter qu'à  $\gamma = 0,62$  (7). Il semble que notre première fraction renferme du poly(méthacrylate de méthyle) ayant entraîné un peu de copolymère greffé. Les fractions 2 à 4 renferment le copolymère; les fractions 5 et 6 seraient un mélange de copolymère et de polystyrène; enfin les fractions 7 à 9 sont du polystyrène pur. Cette interprétation est confirmée par le fait que les premières fractions formaient des suspensions stables et ne pouvaient être séparées qu'après centrifugation, comme c'est souvent le cas pour les solutions de copolymères greffés, tandis que les fractions 5 à 9 se décantaient spontanément.

2. *Greffage sur le poly(méthacrylate de méthyle) à  $-78^{\circ}$ .* — Des mélanges renfermant 40 % en poids de poly(méthacrylate de méthyle) et 60 % d'acrylonitrile ou des mélanges d'acrylonitrile et de styrène étaient homogénéisés sous vide comme dans le cas précédemment décrit et soumis à des doses de 1,5 et 3,2 Mrad à  $-78^{\circ}$ . Les conversions variaient de 5 à 20 % selon la dose et le mélange considéré. Les produits de la réaction étaient soumis à des extractions à l'acétone ou au  $\text{CCl}_4$ . Dans tous les cas, on obtenait des solutions laiteuses, stables, caractéristiques des copolymères greffés. En raison de la complexité de ce système et de la difficulté de séparer les produits de la réaction, ce système n'a pas été examiné plus loin.

3. *Greffage sur le poly(chlorure de vinyle) à  $-78$  et à  $-196^{\circ}$ .* — Des expériences ont été effectuées avec l'acrylonitrile et le styrène. Des films de poly(chlorure de vinyle) non plastifiés étaient gonflés à  $25^{\circ}$  dans ces monomères puis refroidis et irradiés à  $-78$  et à  $-196^{\circ}$ , en présence d'un large excès de monomère. Dans tous les cas on observait une augmentation du poids des films. La vitesse de greffage de l'acrylonitrile était assez rapide. Le monomère initialement présent dans le film (34 %) était entièrement fixé après 5 h d'irradiation à 33 rad/s (dose totale : 0,6 Mrad). Les conversions étaient pratiquement les mêmes à  $-78$  et à  $-196^{\circ}$ .



Avec le styrène la polymérisation était sensiblement plus lente bien que le taux de gonflement initial soit plus élevé (86 %). Après 5 h d'irradiation les taux de greffage étaient respectivement de 7 % à  $-78^{\circ}$  et 3 % à  $-196^{\circ}$ . Dans toutes ces expériences, il ne se formait pas d'homopolymère dans le monomère en excès entourant les films.

Les résultats précédents montrent qu'il est possible de réaliser des réactions de greffage en irradiant des mélanges polymère + monomère à des températures très basses dans des conditions où les mélanges sont à l'état vitreux. Des expériences sont en cours pour essayer de préciser le mécanisme de ces réactions.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) Y. AMAGI et A. CHAPIRO, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 537.

(<sup>2</sup>) A. CHAPIRO et M. PERTESSIS, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 991.

(<sup>3</sup>) A. CHAPIRO et D. ROUSSEL, Communication au *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1965 [*J. Polym. Sci.* (sous presse)]; D. ROUSSEL, *Thèse*, Paris, 1965.

(<sup>4</sup>) A. CHAPIRO et L. PEREC, *J. Chim. Phys.* (sous-presse).

(<sup>5</sup>) C. SPRITZER, C. SELLA et A. CHAPIRO, *Comptes rendus*, 260, 1963, p. 2789 et 261, 1965, p. 1275.

(<sup>6</sup>) D. J. ANGIER, R. J. CERESA et W. F. WATSON, *J. Polym. Sci.*, 34, 1959, p. 699.

(<sup>7</sup>) I. MITA, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 530.

(Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S.,  
Bellevue, Hauts-de-Seine.)



PHYSICOCHIMIE COLLOÏDALE. — *Dosage d'un halogénure d'alkyl-triméthyl-ammonium à l'aide du microcoacervat obtenu par action de l'iode sur ce sel.* Note (\*) de M. **BERNARD BALEUX**, M<sup>me</sup> **JOSETTE CHUILLON**, MM. **PATRICK GRAFFIN** et **JEAN GUASTALLA**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude néphélométrique des microcoacervats obtenus par action de l'iode sur un halogénure d'alkyl-triméthyl-ammonium peut constituer une méthode de microdosage de ce sel d'ammonium quaternaire en solution aqueuse.

Au cours d'études sur l'action bactériostatique des halogénures d'alkyl-triméthyl-ammonium, nous avons été amenés à rechercher une méthode de dosage de ces sels dans leurs solutions aqueuses de très faible concentration. Une technique récente <sup>(1)</sup> qui consiste à effectuer un dosage colorimétrique d'un complexe formé avec le sel d'ammonium quaternaire par un colorant anionique n'est pas assez sensible dans notre cas, car la plus petite concentration en sel d'ammonium quaternaire dosable par le procédé en question ( $10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-5}$  M) est la limite supérieure des concentrations qui nous intéressent.

Nous avons pensé alors à utiliser une propriété des ammoniums quaternaires connue depuis longtemps <sup>(2)</sup>, qui consiste à former des perhalogénures fortement insolubles dans l'eau et colorés, par action d'un halogène en milieu légèrement acide. Nous avons constaté l'apparition d'un louche par addition d'une solution iodo-iodurée, ce louche étant parfaitement visible par observation directe pour une concentration de l'ordre de  $10^{-5}$  M, mais décelable par néphélométrie jusqu'à  $5 \cdot 10^{-7}$  M.

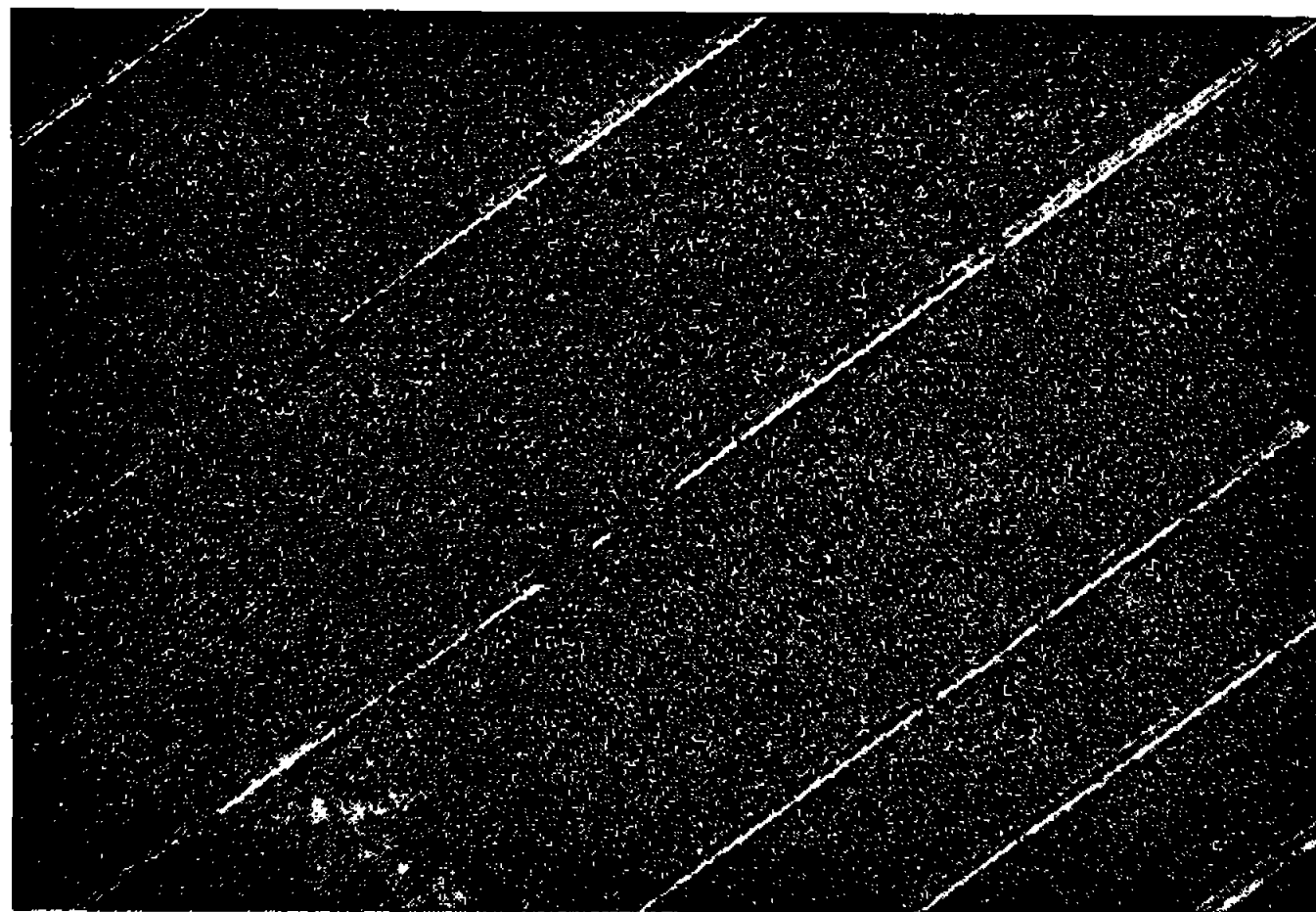
Nous avons observé ce louche au microscope dans une cellule de Thoma, qui offre la possibilité d'une étude en veine liquide. L'observation révèle que les particules sont sphériques [il s'agit vraisemblablement d'un microcoacervat <sup>(3)</sup>], et que leurs tailles sont statistiquement les mêmes dans un grand domaine de concentrations (diamètre : 2 à 3  $\mu$ ). Pour une même quantité de réactif ajouté à un volume donné de solution, le nombre des sphérules varie en fonction de la concentration en sel d'ammonium quaternaire. A partir de  $3 \cdot 10^{-5}$  M, il y a apparition de cristaux transparents.

Les photographies représentées par la figure 1 montrent les résultats obtenus pour quelques concentrations en bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium jusqu'à l'apparition de cristaux.

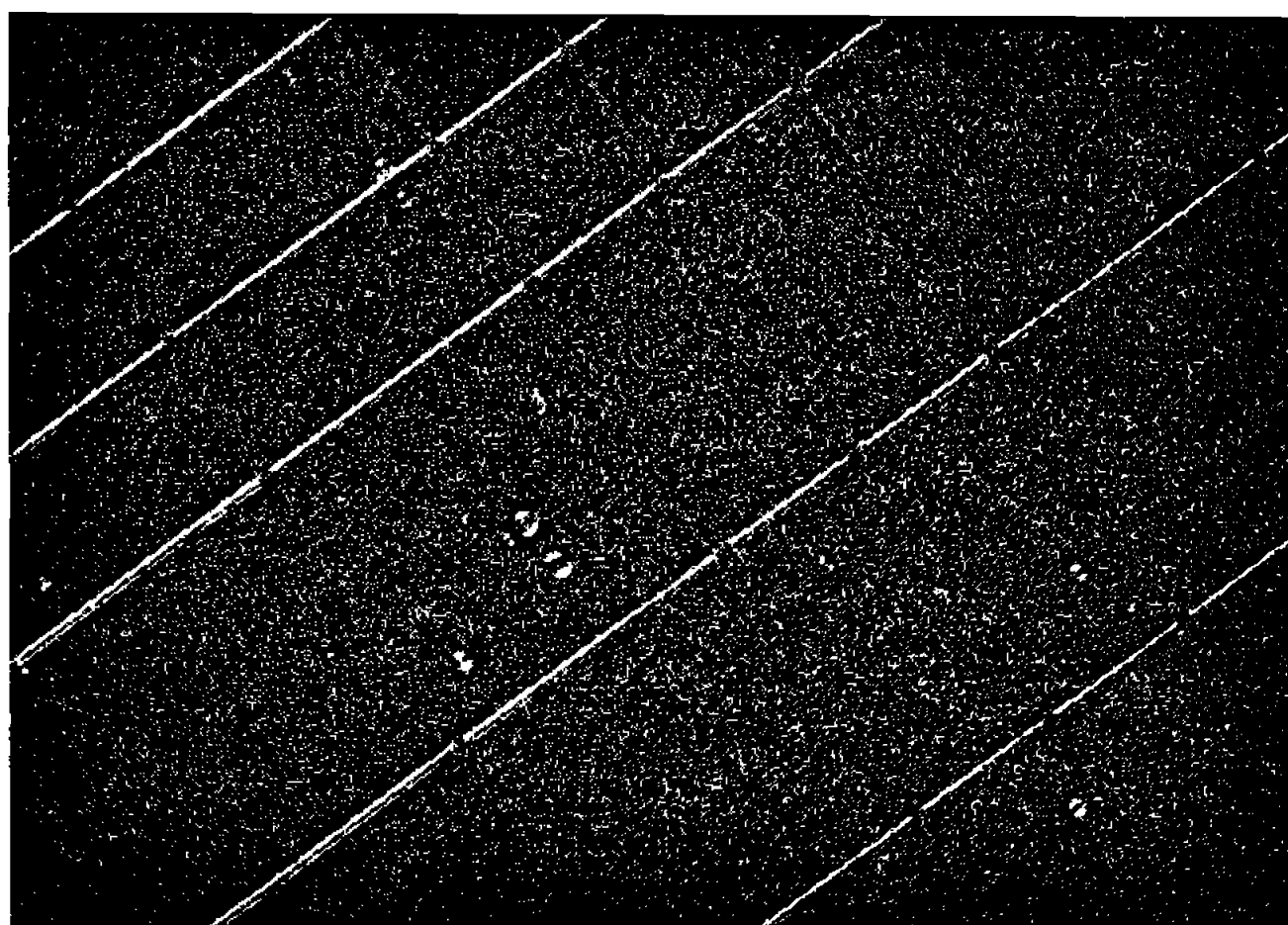
Munis de ces renseignements sur la taille et la variation du nombre de ces sphérules, nous avons envisagé d'utiliser l'étude spectrophotométrique de la lumière diffractée par les particules pour doser la quantité de sels d'ammonium quaternaire en solution.



*Technique.* — Sur 10 ml de solution aqueuse de bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium à des concentrations de 0,1 à 4 mg/l (soit  $3,3 \cdot 10^{-7}$  M à  $1,3 \cdot 10^{-5}$  M), on fait agir 0,1 ml d'une solution iodo-iodurée (1 g d'iode + 2 g d'iodure de potassium dans 100 ml d'eau). On attend 15 à 20 mn



A.



B.

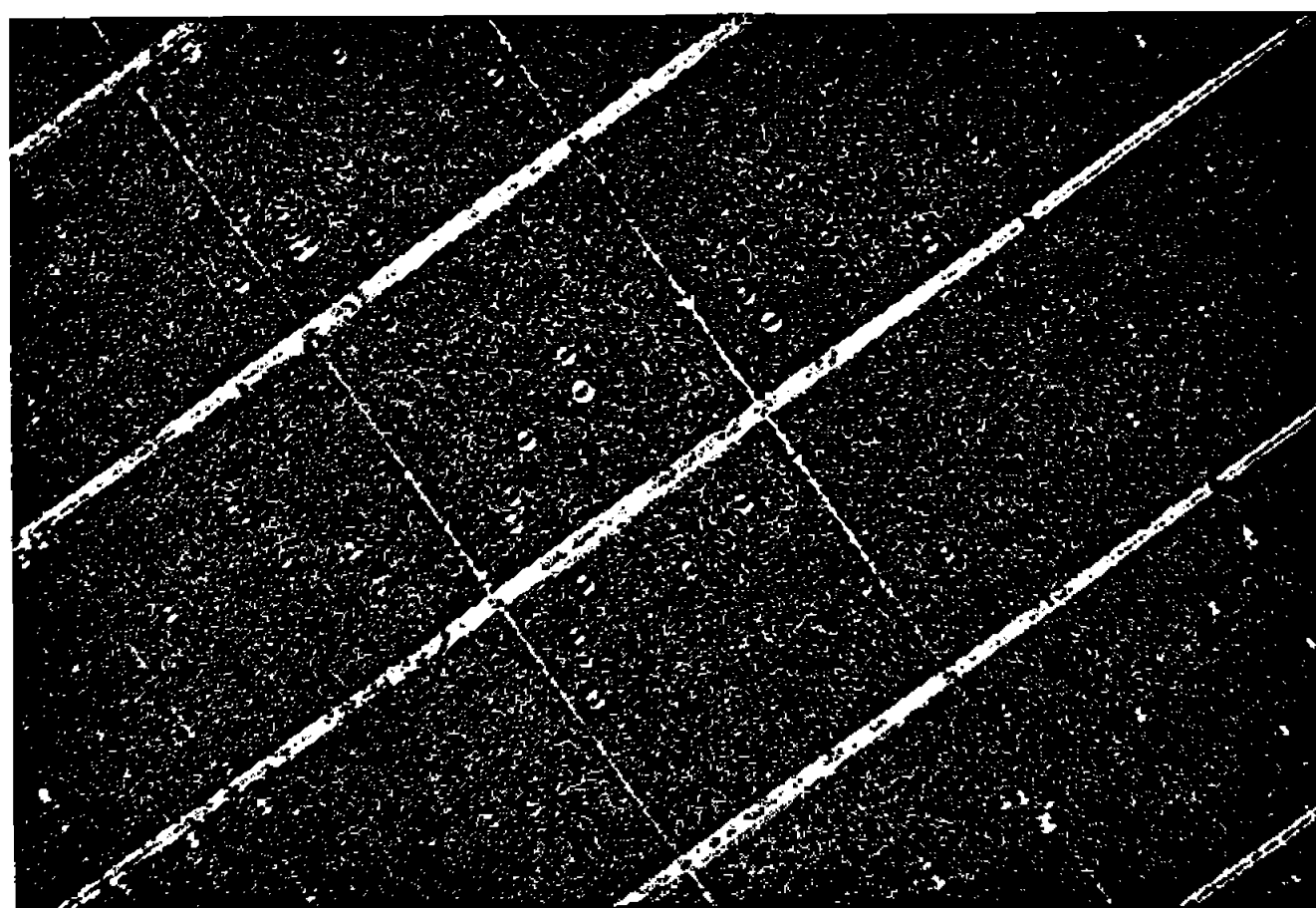
Fig. 1. — Photographies au microscope en fond noir ( $G \times 400$ ).

Concentrations : A =  $1,3 \cdot 10^{-5}$  M, B =  $3,3 \cdot 10^{-5}$  M;

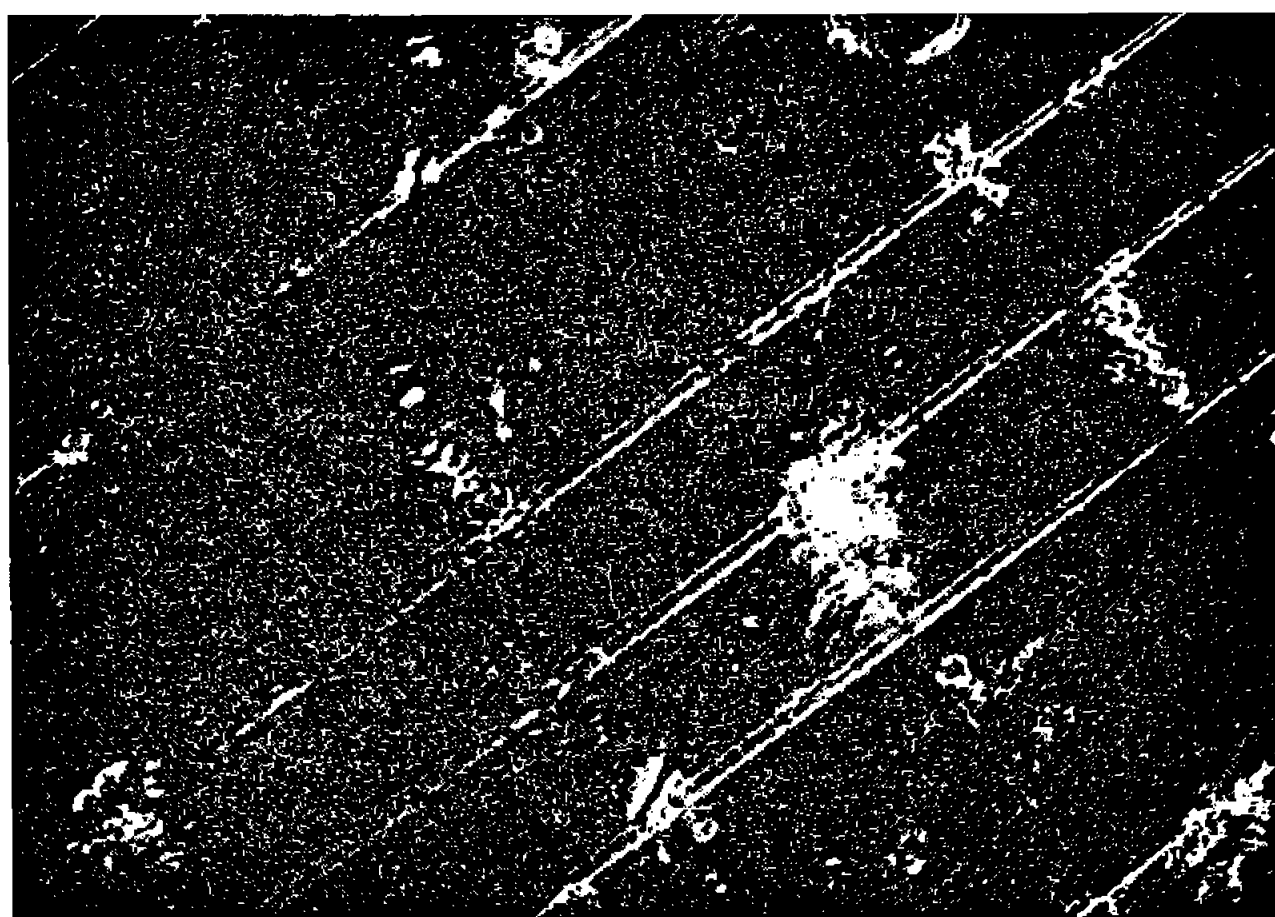
à la température ordinaire, et l'on mesure l'intensité de la lumière diffusée à l'aide d'un spectrophotomètre équipé du dispositif de diffraction de la lumière <sup>(5)</sup> (longueur d'onde :  $5400 \text{ Å}$ ). Un témoin ne contenant que de l'eau et 0,1 ml de réactif ne donne pratiquement aucune lumière diffusée. Après réglage arbitraire de la division 100 du galvanomètre sur une suspension correspondant à une concentration initiale donnée ( $1,3 \cdot 10^{-5}$  M) en bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium, on porte les déviations du



galvanomètre, proportionnelles aux flux de lumière diffusée, en fonction des concentrations en sel d'ammonium quaternaire. Les points expérimentaux s'alignent correctement sur une droite (*fig. 2*). Les résultats sont bien reproductibles, la marge d'erreur ne dépassant pas 5 %.



C.



D.

Fig. 1. — Photographies au microscope en fond noir ( $G \times 400$ ).

Concentrations : C =  $3,3 \cdot 10^{-4}$  M, D =  $3,3 \cdot 10^{-3}$  M.

Les valeurs trouvées restent stables pendant environ 1 h, ensuite la droite s'abaisse légèrement vers l'axe des abscisses, fait que nous attribuons à la sédimentation des particules.

Dès la concentration de  $3 \cdot 10^{-3}$  M, il est possible d'obtenir un précipité assez important pour en effectuer la microanalyse. Les pourcentages des éléments présents semblent conclure à l'obtention du diiodure de dodécyl-triméthyl-ammonium dont la formule est :  $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3, I_2$  (F 59-60°C).



Ce précipité se présente sous la forme de cristaux jaune brun en paillettes brillantes.

La composition d'un précipité obtenu dans des conditions plus brutales (concentration en bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium plus élevée, quantité d'iode plus importante) paraît correspondre à un triiodure.

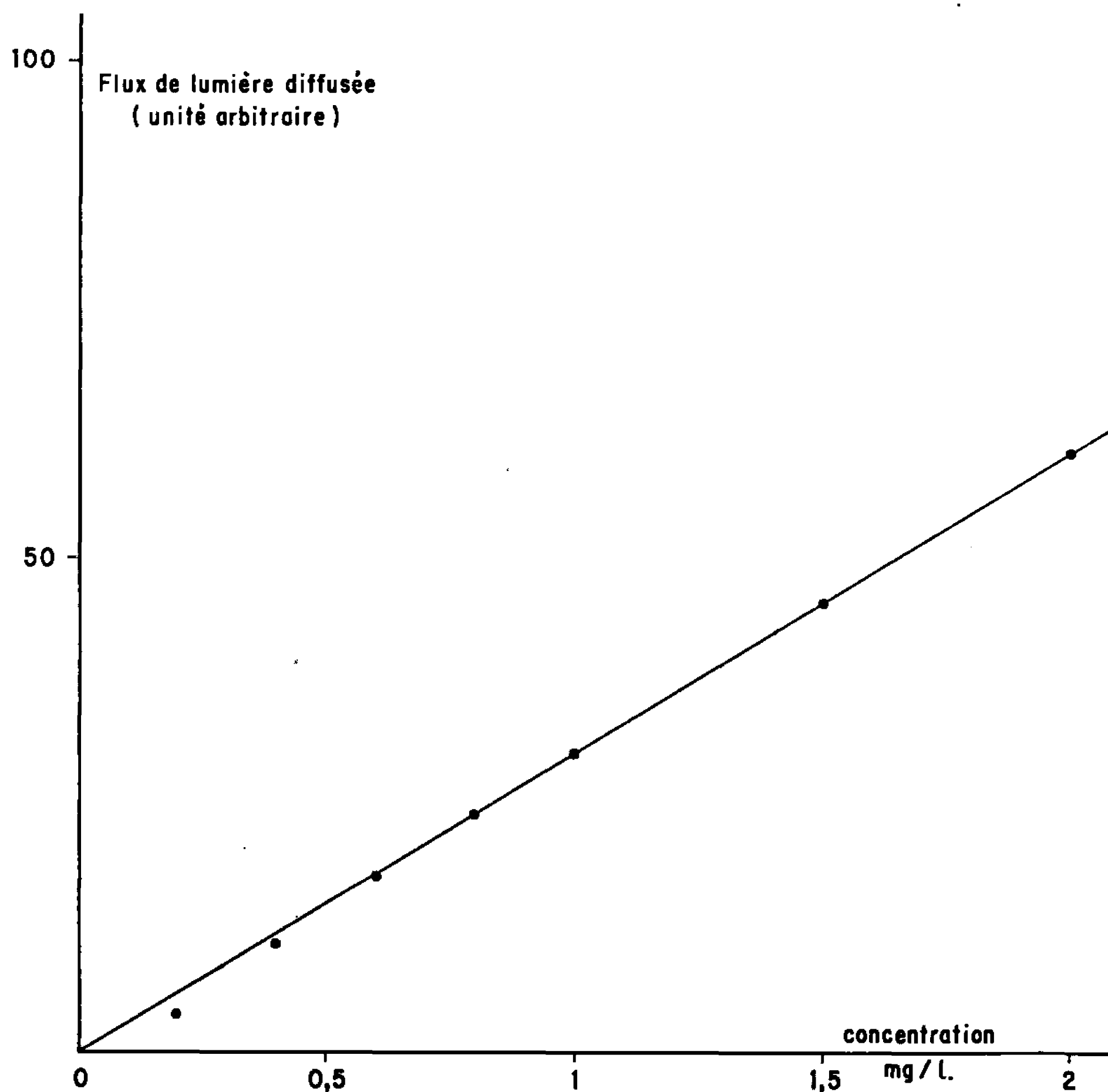


Fig. 2.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. V. FEW et R. H. OTTEWILL, *J. Colloid Sc.*, 11, 1956, p. 34; A. MUKERJEE et P. MUKERJEE, *J. appl. Chem.*, 12, 1962, p. 127.

(<sup>2</sup>) F. D. CHATTAWAY et G. HOYLE, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 654; T. H. READE, *J. Chem. Soc.*, 130, 1926, p. 2528.

(<sup>3</sup>) Cohen et coll. (<sup>4</sup>) ont signalé l'existence de coacervats obtenus par action de l'iode sur certains sels d'ammonium quaternaire de structure assez complexe tels que l'« Hyamine 1622 » (chlorure monohydraté de diisobutylphénoxy-éthoxyéthyl-diméthylbenzyl-ammonium).

(<sup>4</sup>) I. COHEN, P. ECONOMOU et A. LIBACKY, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1829; I. COHEN et P. ECONOMOU, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2801.

(<sup>5</sup>) Spectrophotomètre Jobin-Lyon. Cuves de verre de 10 × 10 mm.

(Département de Physicochimie colloïdale, C. N. R. S.,  
B. P. n° 1018, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique de quelques dérivés mono et polyfluorés du benzène*. Note (\*) de MM. JEAN-FRANÇOIS LABARRE, FRANÇOIS CRASNIER et JEAN-PAUL FAUCHER, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude magnétooptique récente, effectuée en collaboration avec Graffeuil, d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques nous a permis de montrer que l'effet Faraday est une méthode de choix pour la mise en évidence de courants de Pauling-Pople dans une molécule cyclique de la chimie du carbone (<sup>1</sup>).

L'exaltation de rotation magnétique due à la conjugaison E, a pu à cette occasion être reliée de manière linéaire à la somme,  $\sum I_r$ , des indices de valence libre du système conjugué associé au moyen de relations analogues à celles que l'un d'entre nous avait antérieurement mis en évidence, en collaboration avec Gallais (<sup>2</sup>), en série aliphatique.

Cette recherche a été depuis étendue aux dérivés substitués du benzène. L'interprétation des résultats obtenus dans le domaine de la polarisation rotatoire magnétique a, ici encore, exigé le calcul des structures électroniques des molécules étudiées.

Une Note récente (<sup>3</sup>) a fait état des premiers calculs de structure électronique que nous avons effectués dans ce but pour un certain nombre de dérivés mono et polyméthylés du benzène. Nous nous proposons de rapporter ici les résultats d'un travail complémentaire relatif à quelques dérivés fluorés de ce même hydrocarbure : le fluoro-, les *o*-, *m*- et *p*-difluorobenzène.

Les calculs ont été effectués par la méthode L. C. A. O. « cohérente avec l'ultraviolet » précédemment décrite en collaboration avec Julg (<sup>4</sup>). Nous avons supposé que les molécules étaient planes (<sup>5</sup>) et que la géométrie du cycle hexagonal était la même que dans le benzène; nous justifierons plus loin cette hypothèse. Les calculs numériques ont été effectués sur l'ordinateur I. B. M. 7044 du Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse : M. Bellan a écrit le programme permettant la résolution des matrices séculaires symétriques non bandes par la méthode de Jacobi (<sup>6</sup>).

Les intégrales coulombienne ( $\alpha_F$ ) et d'échange ( $\beta_{CF}$ ) que nous avons adoptées sont celles proposées par Julg (<sup>6</sup>). La littérature par contre ne donne, à notre connaissance, aucune indication quant à l'intégrale coulombienne  $\alpha_C$ ,

$$\alpha_C = \alpha + \delta_F \beta$$

de l'atome de carbone  $sp_2$  sur lequel est greffé l'atome de fluor. Il nous a donc été nécessaire de proposer une valeur convenable pour le paramètre  $\delta_F$ . Dans ce but, nous avons introduit les atomes de fluor en tant



que perturbateurs et nous avons choisis  $\delta_F$  de telle manière qu'on puisse retrouver quantitativement la position de la première transition verticale ( ${}^1A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ ) du monofluorobenzène. Notre mode de raisonnement a été le suivant :

Cocordano ayant proposé de prendre  $\alpha_c = \alpha + 0,1 \beta$  <sup>(7)</sup> dans le cas des chlorobenzènes, il nous avait paru logique, en terme d'électronégativité, d'adopter  $\delta_F = + 0,3$ .

Mais notre méthode de calcul de  $E({}^1A_{1g} \rightarrow B_{2u})$  <sup>(3)</sup> nous a alors montré que, dans ces conditions, le fluorobenzène était, contre toute évidence expérimentale, hypsochrome par rapport au benzène (tableau I).

TABLEAU I.

$\delta_F$ .	Couples de transitions brutes (u.   $\beta$  ).		Valeur moyenne (u.   $\beta$  ) (eV).		$E({}^1A_{1g} - B_{2u})$ .	
					calc.	exp.
+0,3 .....	1,680	1,761	1,721	6,04	5,04	4,87
	1,691	1,751	1,721			
+0,1 .....	1,580	1,761	1,671	5,87	4,87	4,87
	1,680	1,662	1,671			
0 .....	1,524	1,772	1,648	5,79	4,79	4,87
	1,680	1,616	1,648			
-0,1 .....	1,466	1,786	1,626	5,71	4,71	4,87
	1,680	1,572	1,626			

Nous avons alors calculé  $E$  pour différentes valeurs de  $\delta_F$  (tableau I) et la relation linéaire qui existe entre ces deux grandeurs nous a permis, connaissant l'énergie de la première transition verticale du fluorobenzène (4,87 eV) <sup>(8)</sup>, de retenir la valeur

$$\alpha_c = \alpha + 0,1 \beta$$

pour le calcul des structures électroniques  $\pi$  des quatre dérivés fluorés étudiés.

Les intégrales d'échange  $\beta_{ij}$  entre les atomes  $i$  et  $j$  éventuellement porteurs de substituants ont alors été calculées selon un procédé classique <sup>(9)</sup>.

On trouvera dans le tableau II les structures électroniques  $\pi$  calculées à l'aide de ces paramètres.

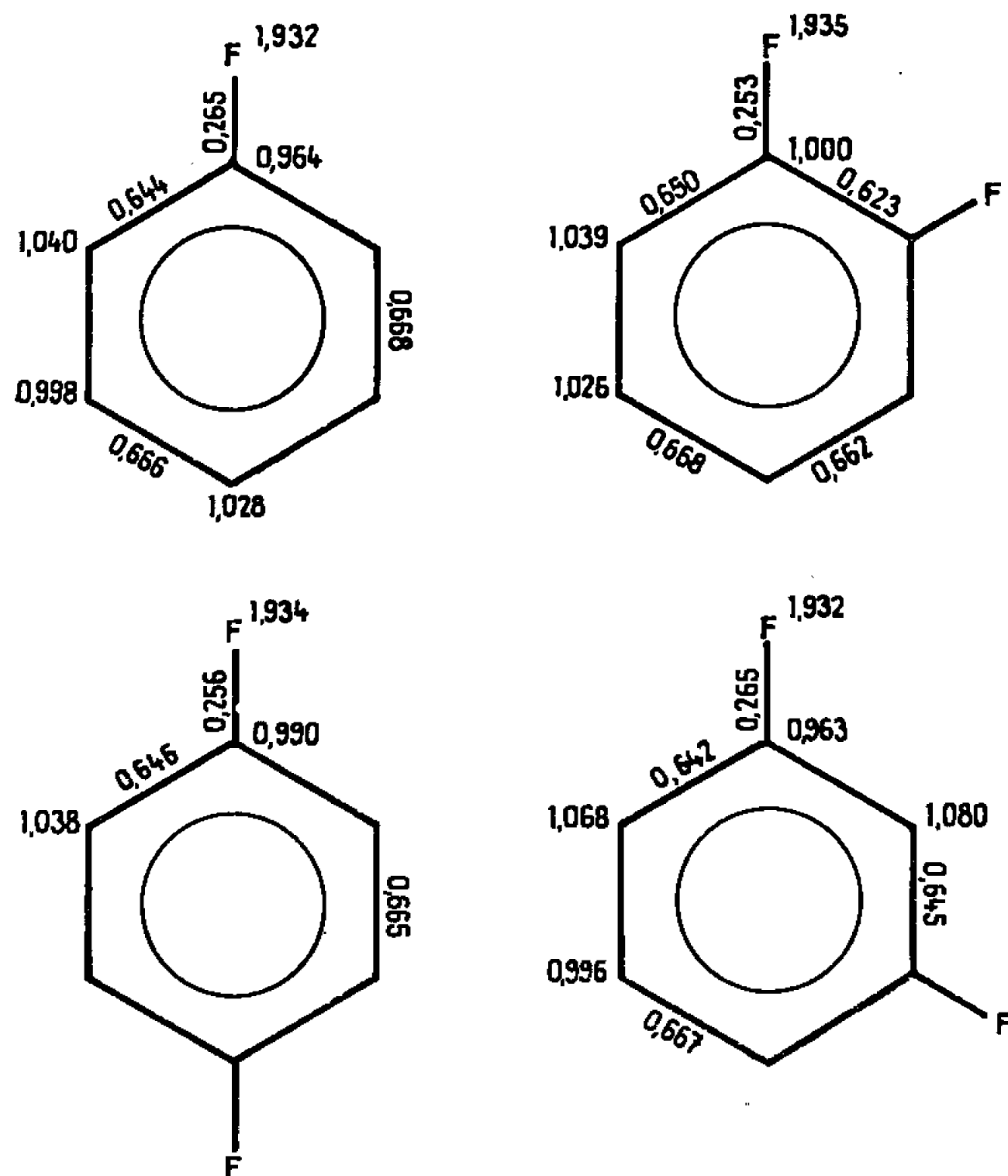
*Discussion des résultats.* — 1° Les indices  $\pi$  des liaisons C—C s'écartent assez sensiblement de ceux du benzène mais la géométrie des molécules substituées demeure néanmoins la même que celle du benzène comme on peut le voir en calculant les longueurs  $d_{rs}$  des diverses liaisons C—C à l'aide de la formule de Julg <sup>(10)</sup> :

$$d_{rs} (\text{en } \text{\AA}) = 1,52 - 0,19 p_{rs}.$$



Ainsi se trouve justifiée l'hypothèse faite au départ sur la géométrie des molécules étudiées.

TABLEAU II.



2° Sous l'effet des substituants, les charges électroniques cessent d'être unitaires, les atomes de fluor « repoussant » les électrons  $\pi$ . Ce résultat confirme l'hypothèse d'Ingold <sup>(11)</sup> selon laquelle l'effet de la conjugaison des paires libres du fluor avec le système  $\pi$  d'un noyau benzénique l'emporterait sur l'effet « inductif » de sens opposé dû à la forte électro-négativité de l'atome de fluor.

L'alternance des charges observée dans le fluorobenzène est en bon accord avec le théorème général relatif au déplacement des charges causé par la substitution dans les hydrocarbures alternants <sup>(12)</sup>.

3° Nous avons rassemblé dans le tableau III les valeurs calculées de  $E(^1A_{1g} \rightarrow B_{2u})$  pour les quatre dérivés fluorés étudiés ainsi que pour le benzène que nous faisons figurer ici à titre de référence.

L'examen de ce tableau montre que l'introduction des atomes de fluor se traduit par un très léger déplacement *bathochrome* de la première bande d'absorption par rapport au benzène : le fluorobenzène se place en particulier entre le benzène et le toluène (4,80 eV) <sup>(13)</sup>.

Expérimentalement, il est difficile d'avoir des résultats quantitatifs de signification certaine. En effet, notre calcul donne la position des tran-



TABLEAU III.

Composé.	Couples de transitions brutes (u.   $\beta$  ).		Valeur moyenne (u.   $\beta$  ).		E( $^1A_{1g}$ — $B_{2u}$ ) (eV) (calculée).
				(eV).	
Benzène.....	{ 1,680	1,680	1,680	5,90	4,90
	{ 1,680	1,680	1,680		
Fluorobenzène.....	{ 1,580	1,761	1,671	5,87	4,87
	{ 1,680	1,662	1,671		
Orthodifluorobenzène...	{ 1,745	1,564	1,654	5,84	4,81
	{ 1,629	1,679	1,654		
Métadifluorobenzène....	{ 1,756	1,581	1,668	5,86	4,86
	{ 1,673	1,663	1,668		
Paradifluorobenzène....	{ 1,848	1,491	1,669	5,86	4,86
	{ 1,659	1,680	1,669		

sitions verticales, position qui correspond au maximum de l'enveloppe du système de bandes lorsqu'une structure vibrationnelle est, comme ici, visible. Or les spectres ultraviolets des fluorobenzènes sont d'une grande complexité <sup>(14)</sup>. Les déplacements du maximum de l'enveloppe qu'on devrait observer expérimentalement sont de plus si faibles qu'il est très délicat, dans l'état actuel des choses, de les apprécier avec sûreté. L'accord semble toutefois qualitativement satisfaisant.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(1) J.-F. LABARRE, P. DE LOTH et M. GRAFFEUIL, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(2) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 299 et 61, 1964, p. 717.

(3) J.-F. LABARRE, A. JULG et F. CRASNIER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4419.

(4) H. ERLANDSSON, *Ark. Fys. Sverige*, 9, 1955, p. 399.

(5) Cf. E. DURAND, *Solutions numériques des équations algébriques*, Masson, Paris, 2, 1961, p. 231.

(6) A. JULG, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 120.

(7) M. COCORDANO, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Aix-Marseille, 1965, p. 8.

(8) K. F. HERZFELD, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 233.

(9) Cf. par exemple : A. JULG et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.

(10) A. JULG, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.

(11) Cf. H. B. KLEVENES et L. J. ZIMRING, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 377.

(12) A. JULG, réf. (6), p. 294.

(13) *Catalog of U. V. Spectral data*, Amer. Petroleum Inst., Carnegie Inst. of Technol., Pittsburgh. Cf. aussi (3).

(14) J. KAHANE-PAILLOUS, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 815.

(Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire eau-hydroxyde de baryum.*

Note (\*) de M. MAURICE MICHAUD, présentée par M. Paul Pascal.

Les équilibres liquide-solide de ce système ont été examinés. Une partie de ces équilibres n'est accessible que sous pression. Le diagramme révèle trois hydrates :  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ce dernier se présente sous la forme de deux variétés. L'hydroxyde anhydre fond sans décomposition à  $408^\circ$  et montre, vers  $250^\circ$ , une transformation polymorphique.

Le système eau-hydroxyde de baryum a fait l'objet de nombreuses publications et presque toutes les formules d'hydrates définis allant de  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  jusqu'à  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ont été proposées ainsi que celle d'un hydrate très riche à  $16\text{H}_2\text{O}$  [(<sup>1</sup>) à (<sup>7</sup>)]. Mais seuls le mono et l'octo-

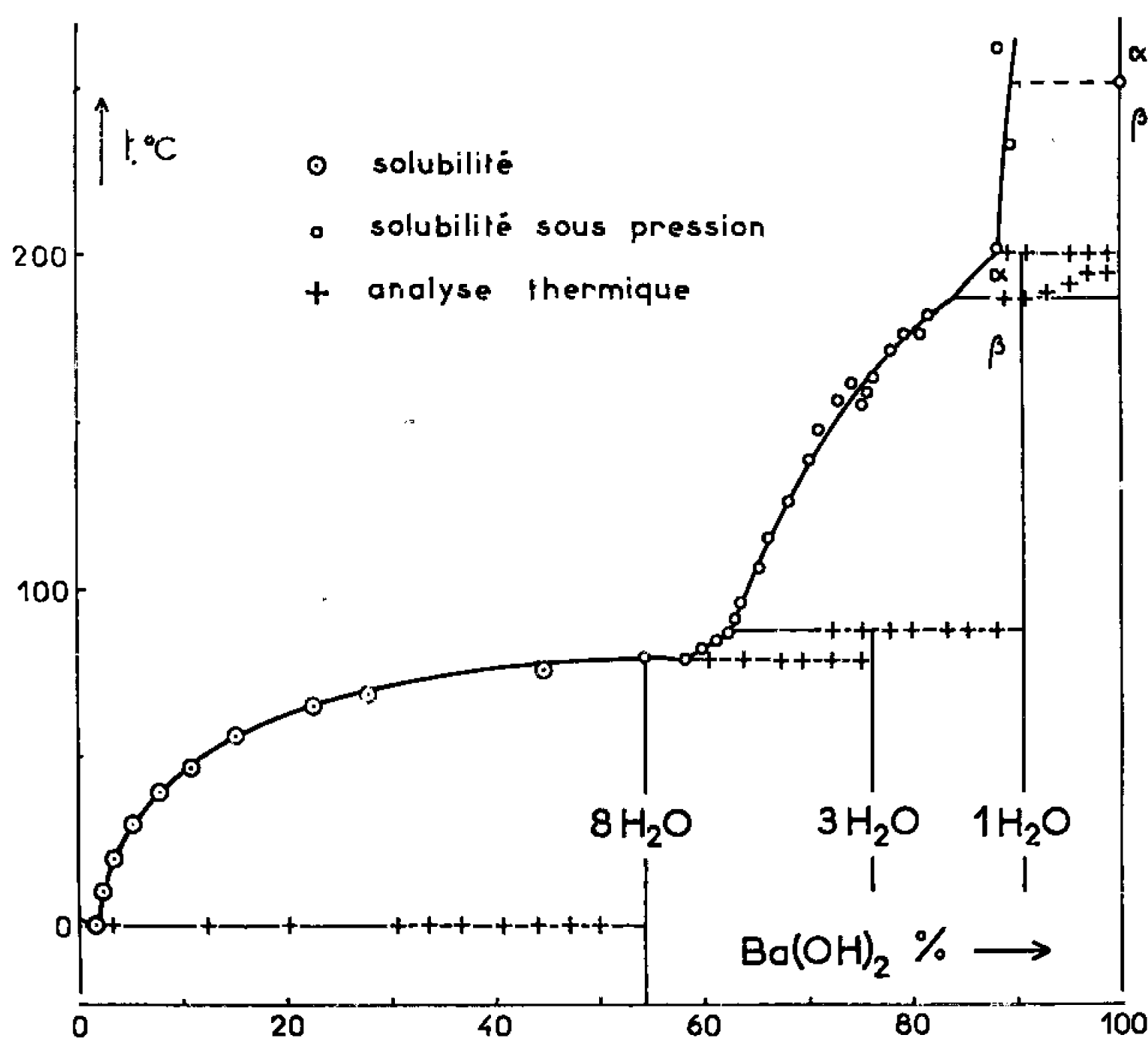


Fig. 1.

hydrate ont obtenu l'unanimité des auteurs. Ils apparaissent d'ailleurs nettement sur les courbes thermogravimétriques. Huttig et Arbes (<sup>8</sup>) ont montré que l'existence des 9 et  $16\text{H}_2\text{O}$  était fondée sur une interprétation incorrecte des résultats. Les travaux récents de Kondakov (<sup>9</sup>) sur la pression de dissociation des phases solides entre les compositions 1 et  $8\text{H}_2\text{O}$ , ont souligné l'existence d'un trihydrate.

J'ai entrepris l'étude systématique des équilibres liquide-solide du système binaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba(OH)}_2$ . Les méthodes d'investigation utilisées ont été les mesures de solubilité réalisées sous la pression atmosphérique ou sous pression, et l'analyse thermique menée à l'échauffement avec



étude calorimétrique des paliers d'invariance. Cette dernière étude assure l'identification des espèces chimiques en équilibre avec les solutions. L'examen radiocristallographique des différentes phases solides a permis de confirmer les résultats.

Au-dessus de la température  $80^{\circ}$  toutes les mesures ont été conduites sous pression. Pour réaliser l'analyse thermique j'ai utilisé la bombe décrite par Rollet <sup>(10)</sup> et Bouaziz [(11), (12)]. Les mesures de solubilités ont été faites dans un autre modèle d'autoclave [Bouaziz <sup>(13)</sup>].

Le produit de départ est la baryte octohydratée (R. P. Prolabo). Sa teneur en carbonate, déterminée par une méthode gazométrique précise et très sensible <sup>(14)</sup> est toujours inférieure à 1 %. Les mélanges pauvres

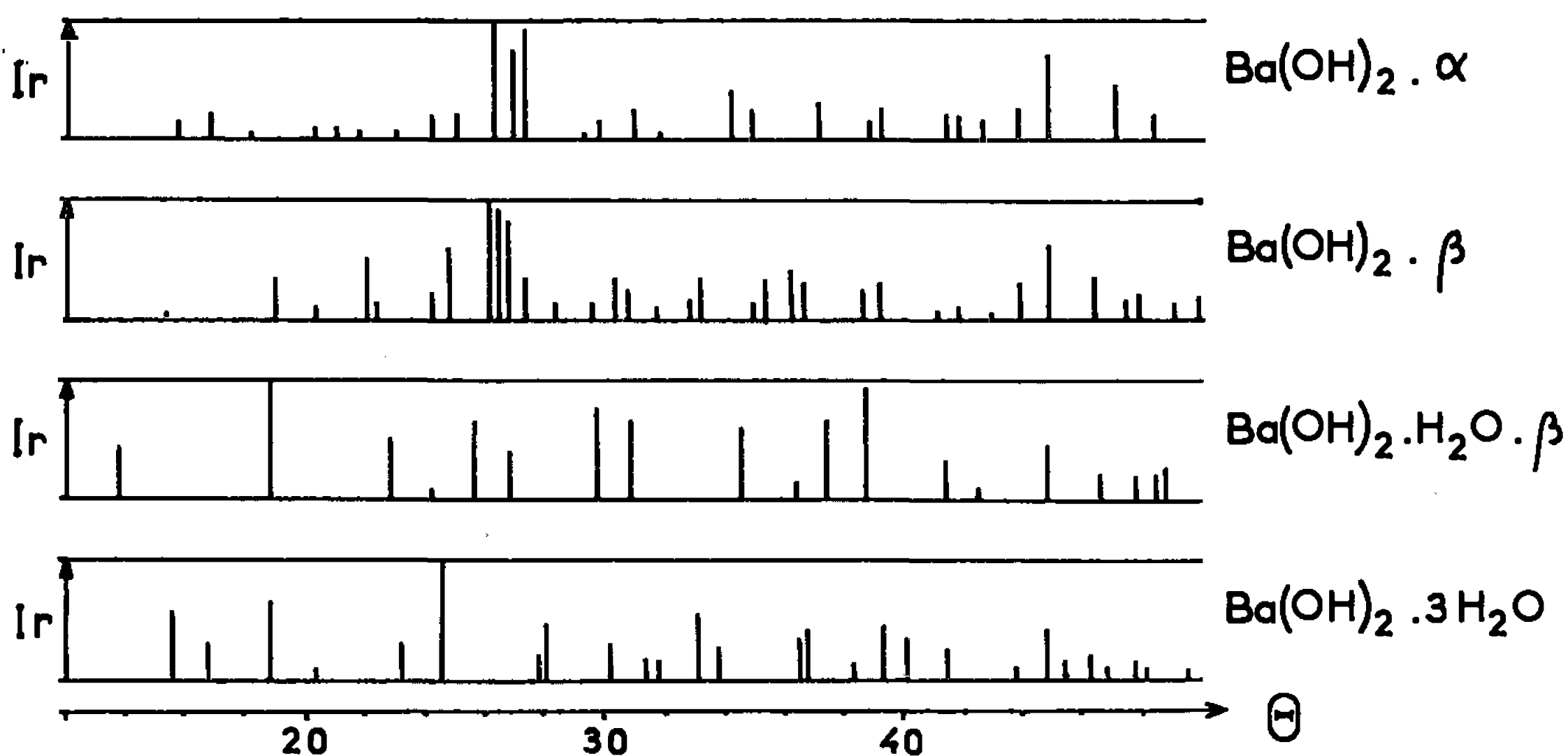


Fig. 2.

en baryte sont préparés par addition d'eau à l'octohydrate. L'opération doit être effectuée en boîte à gants pour se placer à l'abri du gaz carbonique. Les mélanges riches en baryte sont obtenus par déshydratation de l'octohydrate dans le vide. A la température ordinaire on atteint, au bout de trois jours, une composition voisine de celle du monohydrate. Il est nécessaire d'élever la température si la déshydratation doit être poussée plus loin. A  $100^{\circ}$ , et après un séjour de 24 h dans le vide, on aboutit à l'hydroxyde anhydre.

Le diagramme représenté sur la figure 1 groupe l'ensemble des résultats. En abscisses sont portées les compositions pondérales.

Dans la région riche en eau, l'analyse thermique conduite à partir de  $-20^{\circ}$  fait apparaître un palier à  $-0,35^{\circ}$ . Les mesures de solubilités entreprises dans ce domaine sont en accord avec celles fournies par la littérature [(15), (16)] et fixent le point d'eutexie à 1,52 %. L'octohydrate montre une fusion congruente à  $+78^{\circ},3$ . Entre l'octo et le monohydrate l'analyse thermique, réalisée sous pression, présente deux paliers d'inva-



riance à 78 et 88° qui correspondent respectivement à l'eutexie 8 H<sub>2</sub>O-3 H<sub>2</sub>O et à la peritexie du 3 H<sub>2</sub>O. Les solubilités sous pression, mesurées dans cette région, placent le point d'eutexie à 57,0 % (78°) et le point de transition à 62,2 % (88°).

L'examen radiocristallographique à l'aide d'un diffractomètre Philips a fourni pour le trihydrate les raies du diagramme de poudre non signalées jusqu'à présent. Les raies de quelques phases solides accessibles à la température ordinaire sont indiquées sur la figure 2.

Dans la zone des teneurs pondérales en baryte supérieures à 88 % les courbes d'échauffement présentent deux paliers à 185 et 199°. Le palier 199° correspond à la décomposition péritectique du monohydrate. Les mesures de solubilités sous pression fixent le point de transition à 88,2 %. Le palier 185° indique une transformation polymorphique de cet hydrate qui existe sous forme de deux variétés.

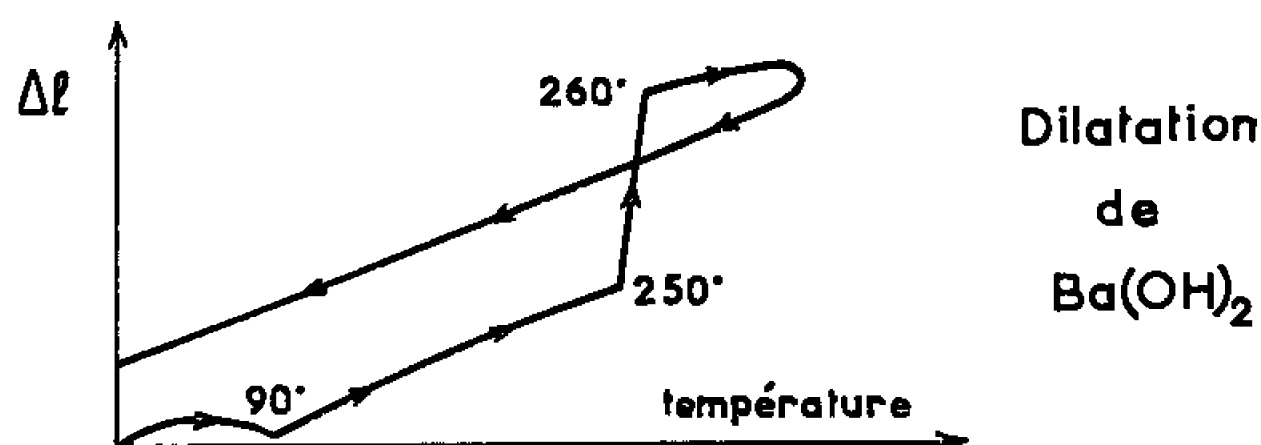


Fig. 3.

L'*hydroxyde anhydre* fond sans altération à 408°; sa décomposition ne commence qu'au-dessus de 500°. La fusion du produit utilisé (baryte carbonatée à 0,6 ou 0,8 %) est précédée à 375° d'un très faible accident qui croît quand on procède à des additions successives de carbonate. Il s'agit de l'eutexie du binaire Ba(OH)<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Cette observation ainsi que la détermination du point de fusion de la baryte sont en accord avec une publication de Seward (<sup>17</sup>).

Conduite à partir de la température ordinaire, l'analyse thermique de la baryte, réalisée en atmosphère contrôlée, laisse apparaître vers 250° un phénomène endothermique, important à l'échauffement mais invisible au refroidissement. Un deuxième échauffement du même échantillon ne montre plus le phénomène. Cependant si le produit absorbe des traces d'humidité (moins de 1 %), un fort accident exothermique se manifeste vers 70° à l'échauffement et la transformation à 250° réapparaît.

L'analyse dilatométrique du produit (fig. 3) met en évidence vers 250° une variation importante et rapide. Elle ne se montre qu'au premier échauffement de l'échantillon quand on a pris soin de dessécher avec soin le dilatomètre (vide et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Dans le cas contraire on observe, à l'échauffement suivant, un fléchissement de la dilatation entre 70 et 110°, puis le phénomène de 250°.



Ces deux méthodes s'accordent pour révéler une transformation qui apparaît facilement à l'échauffement mais très difficilement en sens inverse. Dans ce dernier cas, des traces de vapeur d'eau catalysent la transformation. La figure 2 indique pour ces deux variétés les raies du diagramme de poudre obtenues à la température ordinaire; la forme  $\alpha$ , stable au-dessus de 250°, s'est maintenue métastable en l'absence d'humidité.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) H. LESCŒUR, *Comptes rendus*, 96, 1883, p. 1578.

(<sup>2</sup>) BAUER, *Z. angew. Chem.*, 16, 1903, p. 341.

(<sup>3</sup>) SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Chem.*, 68, 1910, p. 83.

(<sup>4</sup>) SCHOLDER et R. PATSCH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 222, 1935, p. 135.

(<sup>5</sup>) LENGYEL, *Z. Krist.*, 81, 1932, p. 154.

(<sup>6</sup>) BLOXAM, *J. Chem. Soc.*, 13, 1859, p. 48.

(<sup>7</sup>) S. TAMARU et K. SIOMI, *Z. phys. Chem.*, A, 171, 1934, p. 229.

(<sup>8</sup>) HUTTIG et ARBES, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 196, 1931, p. 403.

(<sup>9</sup>) KONDAKOV, KOVTUNENKO et BUNDEL, *Zh. fiz. Khim.*, 38, 1964, p. 190.

(<sup>10</sup>) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.

(<sup>11</sup>) BOUAZIZ et BASSET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1520.

(<sup>12</sup>) BOUAZIZ et MILMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 7.

(<sup>13</sup>) BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 1961, p. 356.

(<sup>14</sup>) ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 146.

(<sup>15</sup>) J. OKA, *Bl. Tokyo Univ. Engg.*, 8, 1939, p. 411.

(<sup>16</sup>) GUÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 1472.

(<sup>17</sup>) R. P. SEWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1189.

(Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Faculté des Sciences,  
Bâtiment F., 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la dureté des alliages zirconium-oxygène.*  
 Note (\*) de MM. ALAIN DUBERTRET et PIERRE LEHR, présentée par  
 M. Georges Chaudron.

La dureté des solutions solides zirconium-oxygène et de la zircone a été mesurée pour des compositions globales d'alliages allant jusqu'à 66 atomes % d'oxygène.

Des alliages zirconium-oxygène ont été élaborés par fusion au four à arc ou au four à plasma de mélanges en proportions convenables de zirconium métal et d'oxyde  $ZrO_2$ . Les compositions de ces alliages couvrent le domaine de la solution solide  $\alpha$  hexagonale compacte s'étendant

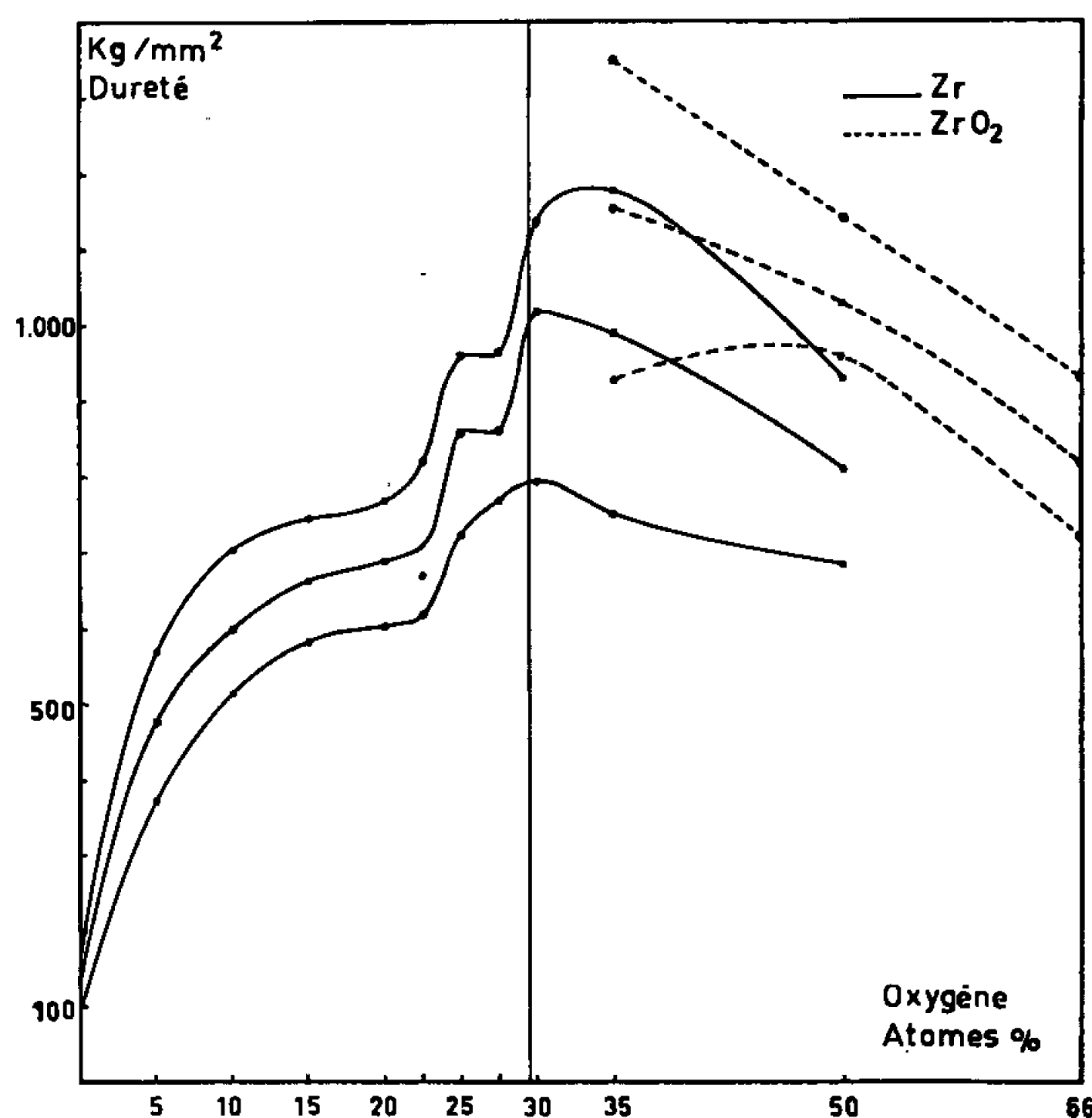


Fig. 1. — Alliages bruts de solidification.

jusqu'à 29 atomes % d'oxygène, le domaine biphasé zirconium-zircone, ainsi que la zircone pure fondue.

La microdureté Vickers de ces alliages a été mesurée sous 50 g de charge pour chacun des alliages considérés, soit à l'état brut de trempe, soit après recuit. Le recuit correspondait à un traitement en ampoules scellées sous vide de sept semaines à 400°C pour les alliages fondus à l'arc et d'un mois à 800°C pour les alliages fondus au four à plasma. Les résultats sont identiques dans les deux cas.

Pour chaque composition, 50 pointés de microdureté ont été effectués. On observe une faible dispersion des mesures à l'intérieur d'un cristal



donné, mais une forte anisotropie de dureté en fonction de l'orientation cristalline du grain. Aussi sur les courbes que nous présentons sont données la valeur moyenne ainsi que les deux valeurs extrêmes mesurées. Sur les figures 1 et 2 la limite entre le domaine monophasé et le domaine biphasé est schématisée par la droite verticale. Dans le domaine biphasé ont été déterminées non seulement la dureté de la phase zirconium (courbe en trait plein), mais également celle de la phase zircone (courbe en pointillés) pour les compositions globales de 35, 50 et 66 atomes % d'oxygène.

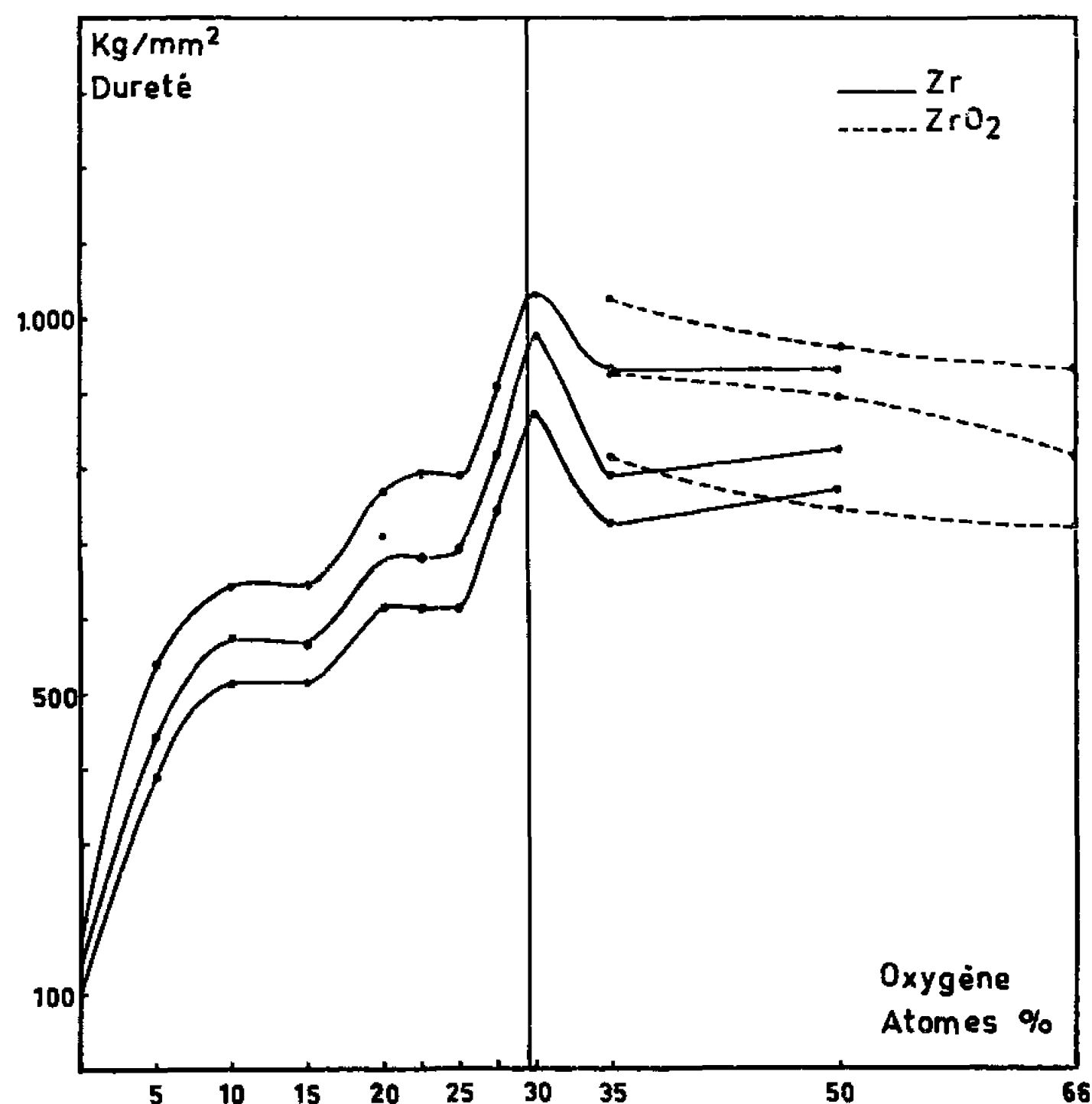


Fig. 2. — Alliages recuits.

On note tout d'abord que la dureté de la solution solide ne varie pas linéairement avec la concentration en oxygène, aussi bien pour les alliages bruts de trempe que pour les alliages recuits. Ceci est très important, car dans l'interprétation des courbes de microdureté obtenues dans les zones de diffusion de l'oxygène dans le métal pour des échantillons de zirconium ou d'alliages oxydés, les auteurs supposaient habituellement une corrélation linéaire entre la dureté et la concentration en oxygène (<sup>1</sup>). Une telle hypothèse ne peut donc conduire qu'à des conclusions erronées.

On remarque ensuite que le recuit a entraîné une chute de la dureté pour certaines compositions. Ceci peut provenir de l'élimination des tensions induites dans l'alliage, soit lors de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  au refroidissement (alliage à 15 atomes %), soit pour les alliages biphasés lors de



la précipitation de zircone (alliages à 35 et 50 atomes %). Une telle interprétation n'explique cependant pas pourquoi le recuit a considérablement abaissé la dureté de l'alliage à 25 atomes % et n'a pas sensiblement modifié celle de l'alliage biphasé à 30 atomes %.

La première idée qui vient à l'esprit pour interpréter les anomalies de la variation de la dureté des solutions solides zirconium-oxygène en fonction de la concentration en oxygène, est que ces anomalies seraient la conséquence de modes différents de distribution ordonnée des atomes d'oxygène entre les sites octaédriques de la structure hexagonale compacte. Les forces de liaison entre les atomes Zr et O seraient différentes pour chaque type de distribution des atomes d'oxygène et entraîneraient une différence dans la rigidité du réseau cristallin. On pourrait donc s'attendre à observer plusieurs structures ordonnées. En fait, dans l'état actuel de nos connaissances, seul un arrangement ordonné des atomes d'oxygène dans une structure du type  $Zr_3O$  (groupe spatial  $P 6_3 22$ ) a été observé par Holmberg et Dagerhamn <sup>(2)</sup>.

Des diagrammes de diffraction X en rayonnement monochromatique (méthode Seeman-Bohlin) ont été effectués sur les divers alliages. Les résultats sont les suivants :

— Pour les alliages de teneur égale ou supérieure à 27,5 atomes %, des raies de surstructure sont visibles sur les diagrammes de ces alliages, bruts de trempe ou recuits et s'interprètent sur la base du groupe spatial ( $P 6_3 22$ ).

— Pour les alliages de teneurs 22,5 et 25 atomes % on observe des raies de diffraction supplémentaires, uniquement lorsque ces alliages sont recuits et qui ne peuvent pas s'interpréter sur la base du groupe spatial ( $P 6_3 22$ ). Enfin, pour les alliages de teneur égale ou inférieure à 20 atomes % on ne détecte en aucun cas de raies supplémentaires.

On voit que cette étude par diffraction X ne permet pas de relier d'une façon simple les anomalies de dureté de nos courbes à l'apparition de diverses surstructures. Elle confirme l'existence d'une structure ordonnée du type  $Zr_3O$ , mais n'exclue pas la possibilité d'une surstructure du type  $Zr_2O$  analogue à la surstructure  $Ti_2O$  observée dans les alliages titane-oxygène <sup>(3)</sup> et qui expliquerait la haute dureté de l'alliage à 30 atomes %. Elle montre également que pour les alliages de teneurs 22,5 et 25 atomes %, il est possible d'envisager d'autres surstructures que celle proposée par Holmberg et Dagerhamn probablement du type  $Zr_4O$ , ce qui interpréterait la chute de dureté de l'alliage à 25 atomes % lors du recuit.

L'interprétation de ces anomalies de dureté n'apparaît donc pas comme très simple. Toutefois, ces courbes permettent de rendre compte des



variations de dureté qu'on observe dans les zones de diffusion de l'oxygène dans le zirconium oxydé, comme nous le montrerons dans une prochaine Note.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(1) G. R. WALLWORK, W. W. SMELTZER et C. J. ROSA, *Acta Met.*, 12, 1963, p. 409.

(2) B. HOLMBERG et T. DAGERHAMN, *Acta Chemica Scandinavia*, 15, 1961, p. 919-925.

(3) B. HOLMBERG, *Acta Chemica Scandinavia*, 16, 1962, p. 1245-1250.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique, C. N. R. S.,  
15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de solutions solides de nitrures de chrome et de vanadium.* Note (\*) de MM. **MARC P. ROUBIN** et **JACQUES M. PÂRIS**, présentée par M. Georges Champetier.

La pyrolyse de complexes oxaliques mixtes ou de mélanges intimes de sels complexes de chrome et de vanadium a été effectuée entre 800 et 1000°C dans un courant gazeux constitué par de l'ammoniac et de l'hydrogène. Dans la plupart des cas, le résidu correspond à une solution solide de nitrure, retenant au maximum 3 % d'oxygène dans son réseau cristallin cubique type B<sub>1</sub>. Le nitrure de chrome CrN est « stabilisé » vis-à-vis de sa dissociation en nitrure inférieur Cr<sub>2</sub>N lorsqu'il est dissous à l'état solide dans le nitrure VN.

La plupart des nitrures supérieurs des éléments de transition cristallisent dans le système cubique faces centrées du type NaCl; certains de ces composés présentent pourtant des structures plus complexes reliées à une symétrie hexagonale (<sup>1</sup>). De ce fait, il n'est pas étonnant que de tels nitrures métalliques puissent syncristalliser en toutes proportions s'ils sont isomorphes ou en partie seulement si leurs réseaux cristallins sont différents.

Les travaux antérieurs [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)] signalent deux possibilités pour préparer les différentes solutions solides binaires de nitrures des métaux des groupes IV a, V a et VI a, de la classification périodique. La première de ces méthodes consiste à chauffer en atmosphère d'azote à des températures comprises entre 2 000 et 2 500°C des nitrures simples mélangés en proportions convenables. Le protocole opératoire doit favoriser la diffusion entre les phases réfractaires qu'il importe de faire *réagir complètement*. Il est donc nécessaire d'effectuer les traitements thermiques sur des produits répondant à une granulométrie très stricte et agglomérés par compression; plusieurs chauffages entrecoupés de broyages destinés à homogénéiser le mélange réactionnel sont souvent obligatoires. Enfin, si un certain nombre de précautions permettent d'éviter la pollution du produit par les récipients ou l'atmosphère elle-même, il n'en reste pas moins que les températures élevées auxquelles il faut opérer excluent la possibilité de faire syncristalliser des nitrures présentant une faible stabilité thermique comme le nitrure de chrome CrN.

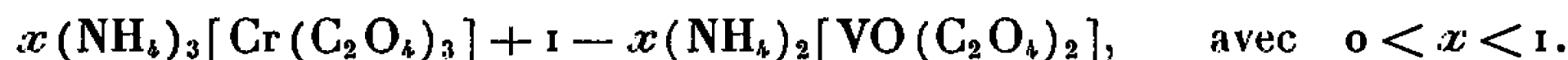
L'action de l'ammoniac sur des alliages métalliques portés à des températures comprises entre 650 et 950°C (<sup>4</sup>) constitue une deuxième voie apparemment séduisante pour obtenir les phases mixtes de nitrures. Cependant, les difficultés que l'on éprouve à préparer ces alliages puis à les nitrurer complètement enlèvent bien des avantages à une telle méthode.

Nous avons montré récemment [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)] que des oxydes réactifs provenant notamment de la pyrolyse de complexes organiques métalliques



pouvaient réagir avec l'ammoniac à des températures relativement basses (500°C environ) pour donner des oxynitrides susceptibles de se transformer en nitrures exempts d'oxygène si la nitruration était poursuivie entre 800 et 1000°C. Il était donc intéressant d'essayer de décomposer en atmosphère d'ammoniac, des complexes organiques mixtes, ainsi que des mélanges intimes de complexes organiques afin de former des solutions solides de nitrures. Les résultats d'une telle étude consacrée plus particulièrement aux composés du chrome et du vanadium font l'objet de la présente Note.

Des complexes oxaliques mixtes du type  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $x$  étant compris entre 0 et 1, ont été décomposés dans un courant gazeux constitué par de l'ammoniac et de l'hydrogène, puis maintenus pendant une vingtaine d'heures à des températures ne dépassant pas 1000°C. Dans une deuxième série d'essais, nous avons soumis à un traitement analogue des mélanges intimes d'oxalates complexes :



Les résidus obtenus dans ces conditions ont été soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique : les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Produit de départ.	Essai n°	Tempé- rature. (°C).	Compo- sition. ( $x$ ).	Analyse chimique.				Analyse radiocristal- lographique.
				% Cr.	% V.	% N.	Total	
Oxalate mixte : $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ( $0 < x < 1$ ).	1	800	0,25	19,2	57,4	22,0	98,6	C
	2	1000	0,25	19,6	58,1	22,2	99,9	C
	3	800	0,50	39,6	39,4	20,2	99,2	C
	4	1000	0,50	40,0	39,6	21,3	100,9	C
	5	880	0,75	57,5	20,1	21,8	99,4	C
	6	1000	0,75	—	—	—	—	C + R (traces)
Mélange intime des oxalates : $x(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ + $1 - x(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ( $0 < x < 1$ ).	7	800	0,25	20,0	58,1	21,3	99,4	C
	8	1000	0,25	20,1	58,6	21,5	100,2	C
	9	800	0,50	39,5	37,4	20,2	97,1	C
	10	1000	0,50	—	—	—	—	C + R
	11	800	0,75	57,4	20,8	20,7	98,9	C
	12	1000	0,75	—	—	—	—	C + R

C, phase cubique faces centrées type  $B_1$ ;

R, phase rhomboédrique correspondant à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Dans la plupart des cas les résidus provenant de la nitruration du mélange intime d'oxalates ou du complexe oxalique mixte fournissent des diagrammes de diffraction X comportant un seul système de raies attribuables à un réseau cubique du type  $B_1$ . De tels diagrammes ne sauraient cependant prouver qu'on a bien formé la solution solide monophasée des nitrures puisque leurs paramètres très voisins ( $a = 4,149 \text{ \AA}$  pour  $\text{CrN}$ ;



$a = 4,139 \text{ \AA}$  pour VN) ne permettraient pas de différencier les deux phases sur le cliché.

C'est en étudiant la stabilité thermique des produits de nitruration que nous avons pu démontrer que le nitrure de chrome avait ou n'avait pas syncristallisé avec le nitrure de vanadium. En effet lorsqu'on chauffe à  $1000^{\circ}\text{C}$  dans une atmosphère d'azote et d'hydrogène à parties égales, *un mélange* des deux nitrures, on aboutit à deux phases bien différenciées VN et  $\text{Cr}_2\text{N}$  car on réalise ainsi les conditions où le nitrure cubique CrN se décompose en nitrure hexagonal  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Par contre, le même traitement appliqué à *une solution solide* des deux nitrures  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$  laisse absolument inchangé le système cubique initial. Ceci revient à montrer qu'en solution solide dans le réseau cubique de VN, le nitrure de chrome CrN est « stabilisé » vis-à-vis de sa dissociation.

De tous les produits de nitruration figurant dans le tableau I avec la caractéristique C (système cubique) un seul, celui qu'on obtient en nitrurant le *mélange* d'oxalates riche en chrome ( $x = 0,75$ , essai n° 11) peut être considéré comme un système biphasé puisqu'il conduit au mélange VN et  $\text{Cr}_2\text{N}$  par chauffage à  $1000^{\circ}\text{C}$  sous azote et hydrogène. Au contraire, la nitruration de l'*oxalate mixte* de même composition ( $x = 0,75$ , essai n° 5) conduit à une solution solide cubique de nitrures qui demeure stable au traitement thermique à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Il en est ainsi des produits de nitruration correspondant aux essais nos 1, 2, 3, 4 et 7, 8, 9.

On peut donc obtenir les solutions solides de nitrures de chrome et de vanadium en faisant agir, à des températures ne dépassant pas  $1000^{\circ}\text{C}$ , le mélange gazeux ammoniac-hydrogène sur des mélanges intimes de complexes oxaliques ou, de préférence, sur les complexes oxaliques mixtes. Les teneurs en oxygène des produits obtenus, appréciées par différence et ne dépassant pas 3 %, sont toujours plus importantes lorsqu'on part d'un mélange d'oxalates plutôt que d'un oxalate mixte.

D'autres expériences nous ont par ailleurs montré que l'ammoniac pouvait réagir dès  $500^{\circ}\text{C}$  sur les oxydes mal organisés provenant de la pyrolyse de complexes oxaliques mixtes et qu'on obtenait ainsi des solutions solides d'oxynitrures de chrome et de vanadium. Mais, comme nous l'avons déjà souligné antérieurement à propos des oxynitrures simples (<sup>1</sup>), ces phases perdent toute réactivité lorsqu'elles cristallisent sous l'effet d'une élévation de température; il n'est donc pas étonnant qu'aux essais effectués à  $1000^{\circ}\text{C}$  (nos 6, 10 et 12 du tableau I) correspondent des réactions incomplètes se traduisant par l'apparition d'oxydes métalliques cristallisés dans les produits de nitruration.

*En conclusion*, la réactivité, vis-à-vis de l'ammoniac, des résidus de thermolyse de complexes mixtes ou intimement mélangés, apparaît comme le facteur essentiel déterminant la possibilité d'obtention de solutions solides de nitrures à base de chrome; la syncristallisation se produit en effet



à des températures inférieures à celles où le nitrure de chrome CrN se transforme en Cr<sub>2</sub>N.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) R. KIEFFER et F. BENESOVSKY, *Hartstoffe*, Springer-Verlag, Wien, 1963, p. 346.

(<sup>2</sup>) P. DUWEZ et F. ODELL, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 299-304.

(<sup>3</sup>) H. NOWOTNY, F. BENESOVSKY et E. RUDY, *Monatsch. Chem.*, 91, 1960, p. 348-356.

(<sup>4</sup>) N. SCHÖNBERG, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 213-220.

(<sup>5</sup>) M. ROUBIN, *Thèse 3<sup>e</sup> Cycle*, Lyon, 1965.

(<sup>6</sup>) M. ROUBIN et J. PÂRIS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3088.

(<sup>7</sup>) M. ROUBIN et J. PÂRIS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3981.

(Chaire de Chimie minérale  
de la Faculté des Sciences de Lyon,  
boulevard du 11-Novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Combinaisons sulfurées de terres rares et d'argent de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$* . Note (\*) de M. RÉGIS BALLESTRACCI, transmise par M. Louis Néel.

La structure des sulfures de terres rares et d'argent  $\text{AgT}_3\text{S}_8$  se déduit de la structure (type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) des sulfures lacunaires  $\text{T}_2\text{S}_3$  en remplaçant de façon statistique  $0,33 \text{ T}^{3+} + 0,66 \square$  par un ion  $\text{Ag}^+$ . Le domaine d'existence de cette nouvelle phase s'étend de La à Dy.

Dans le cadre d'une étude cristallographique plus générale des sulfures de terres rares et de métaux monovalents, nous décrivons ici les sulfures de terres rares et d'argent de formule moléculaire  $\text{AgT}_3\text{S}_8$ .

Ces composés sont préparés en chauffant dans un courant d'hydrogène sulfuré un mélange de sulfure de terre rare  $\text{T}_2\text{S}_3$  et d'argent métallique à des températures voisines de  $900^\circ\text{C}$ , la montée en température s'effectuant par paliers (1).

L'analyse radiocristallographique montre que ces composés possèdent la structure cubique du phosphore de thorium  $\text{Th}_3\text{P}_4$  qui est aussi celle des sulfures binaires de terres rares, l'ion Ag ne modifiant pas le domaine d'existence de cette phase qui s'étend du lanthane au dysprosium. Les paramètres cubiques ont été déterminés par extrapolation (longueur d'onde utilisée  $\lambda_{\text{CrK}_\alpha} = 2,28962$ ).

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Tb.	Dy.
$\text{T}_2\text{S}_3$ .....	8,715	8,631	8,578	8,524	8,439	8,371	8,334	8,301
$\text{AgT}_3\text{S}_8$ .....	8,699	8,623	8,567	8,520	8,444	8,382	8,350	8,315
$10^3 a$ .....	+16	+8	+11	+4	—5	—11	—16	—14

Le domaine d'existence des sulfures de terres rares possédant la structure  $\text{D}_{7h}$  du phosphore de thorium  $\text{Th}_3\text{P}_4$  s'étend de  $\text{T}_2\text{S}_3$  à  $\text{T}_3\text{S}_4$ , le nombre moyen d'atomes de terre rare par maille croît de  $10\frac{2}{3}$  à 12 lorsque la composition passe de  $\text{T}_2\text{S}_3$  à  $\text{T}_3\text{S}_4$ , tous les sites métalliques étant occupés dans  $\text{T}_3\text{S}_4$  (2).

Dans les conditions de préparation l'argent est bivalent et la réaction de formation des sulfures ternaires est la suivante :



soit encore  $\text{AgT}_3\text{S}_8$  avec deux molécules par maille, il y a donc dans la maille 2 atomes d'argent et 10 atomes de terres rares statistiquement répartis sur le même site cristallographique. La différence  $\Delta a$  des paramètres de  $\text{T}_{2,33}\square_{0,66}\text{S}_8(\text{T}_2\text{S}_3)$  et de  $\text{T}_3\text{AgS}_8$  est positive pour Nd et négative pour Sm, un ion  $\text{Ag}^{+1}$  a remplacé de façon statistique  $0,33 \text{ T}^{3+} + 0,66 \square$ .



Le processus de formation et la formule moléculaire sont justifiés par les remarques suivantes :

— Un grand nombre de réactions du type  $T_2S_3 + nAg_2S$  a été effectué, le produit obtenu étant systématiquement analysé aux rayons X à l'aide d'un montage à focalisation avec monochromateur.

Pour  $0 < n < 0,2$  le paramètre varie régulièrement, la formule moléculaire s'écrit  $T_2S_3$ ,  $nAg_2S$  ou  $Ag_{1-3\varepsilon}T_{3+\varepsilon}\square_{2\varepsilon}S_8$ .

Pour  $n = 0,22$  la phase de sulfure d'argent est déjà mise en évidence.

— Si l'on admettait une valeur de  $n$  supérieure à 0,2, la structure serait alors lacunaire en soufre, or il apparaît que dans ce type de structure <sup>(3)</sup> la distance métal-métalloïde observée est plus grande que la somme des rayons ioniques ou covalents correspondants, et que les anions constituent une armature extrêmement solide qui est peu influencée par l'existence de lacunes métalliques.

Les composés  $AgT_3S_8$  étant des composés définis, la courbe représentant le paramètre en fonction du numéro atomique devrait être linéaire, en fait s'il y a contraction lanthanidique régulière, il y a aussi élévation du caractère covalent des liaisons lorsque le numéro atomique augmente <sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

<sup>(1)</sup> Certains produits de sulfuration ont été comparés avec ceux obtenus par M. Gaston Collin du Laboratoire des terres rares, C. N. R. S., Bellevue.

<sup>(2)</sup> W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crisl.*, 1949, p. 57-60.

<sup>(3)</sup> J. F. MILLER, L. K. MATSON et R. C. HIMES, *Rare Earth research*, 2, 1963, p. 134-145.

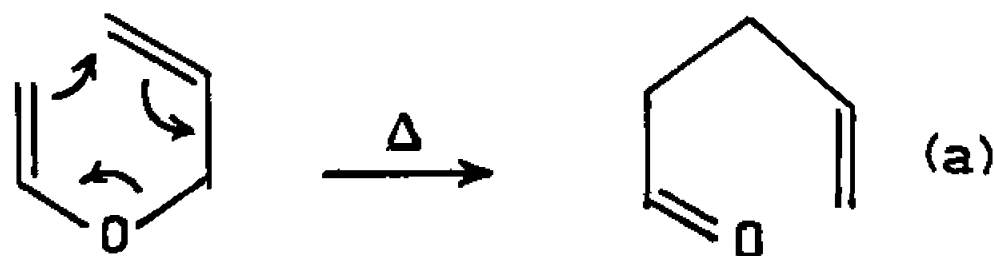
(Centre d'Études nucléaires, B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'aldéhydes diéniques par vinylation d'alcools  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bi-éthyléniques.* Note (\*) de M. PIERRE CRESSON et Mme LUCIENNE LACOUR, présentée par M. Georges Champetier.

La vinylation conduit directement aux diénals. La cyclisation se fait préférentiellement du côté de la double liaison la moins encombrée. L'influence de la stéréochimie est discutée.

L'application de la transposition de Claisen à la synthèse de carbonylés  $\gamma$ ,  $\delta$ -éthyléniques est bien connue. Les alcools  $\alpha$ -insaturés, vinylés par la méthode générale de Watanabe et Conlon (<sup>1</sup>), conduisent aux éthers vinyl-allyliques correspondants qui se transposent thermiquement suivant (a) :



Récemment, Reed (<sup>2</sup>) a effectué la vinylation du divinyl-carbinol suivant (<sup>1</sup>) et obtenu directement, à température ordinaire, le terme transposé, soit l'heptadiénal. Les tentatives faites pour isoler l'éther intermédiaire ont été négatives.

La transposition serait exceptionnellement facilitée par la structure particulière de l'éther et le gain d'énergie provenant de l'établissement du système diénique conjugué.

Il était intéressant de voir si cette réaction pouvait être appliquée à des carbinols- $\alpha$ ,  $\alpha'$  bi-insaturés variés, et, en particulier dans le cas d'un alcool dissymétrique, de préciser de quel côté se faisait la cyclisation.

Notre étude a porté essentiellement sur deux alcools dissymétriques : les crotyl et isobutényl-vinyl carbinols (I) et (II), et sur les termes symétriques correspondants (III) et (IV).



- (I)  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = R_3 = R_4 = H$ ;  
 (II)  $R_1 = R_2 = CH_3$ ;  $R_3 = R_4 = H$ ;  
 (III)  $R_1 = R_3 = CH_3$ ;  $R_2 = R_4 = H$ ;  
 (IV)  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$ .

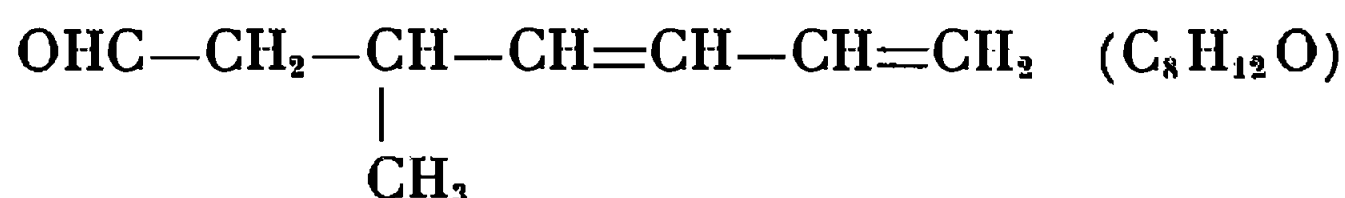
Comme l'indique Reed (<sup>2</sup>) nous n'avons pas mis en évidence d'éther vinylique, mais nous avons obtenu directement le dérivé carbonylé à côté de l'alcool de départ.



(I) soumis à l'action de l'oxyde d'éthyle et de vinyle, dans les conditions habituelles [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], conduit à un mélange d'aldéhydes,  $\bar{E}_{1,2}$  60-69°C, séparés par c. p. v. (<sup>3</sup>) dans l'ordre A, B (en proportions respectives : 1/3, 2/3).

Les structures attendues ont été confirmées par l'examen des spectres infrarouges et R. M. N. (<sup>4</sup>).

A est le Me-3 heptadiène-4.6, al-1



$n_D^{22}$  1,4760;

5 protons oléfiniques, massif à 4,8;  $6,5 \cdot 10^{-6}$ ;

OHC, triplet centré à 9,7;

—CH<sub>2</sub>—, massif à 2,4 (deux protons non identiques);

O=C< à 1726 cm<sup>-1</sup> :  $\delta$ —CH, 901, 950 et 1006 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  C=C, 1645 cm<sup>-1</sup>.

B est l'octadiène-4.6 al-1



$n_D^{22}$  1,4885;

4 protons oléfiniques;

OHC, pic élargi à  $9,7 \cdot 10^{-6}$ ;

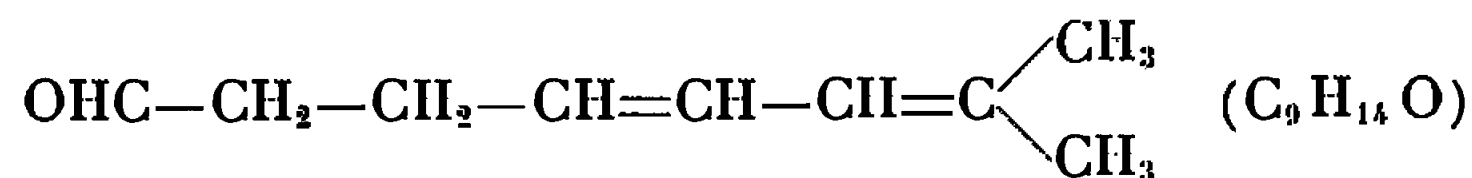
—CH<sub>2</sub>— identiques, massif centré à 2,4;

O=C< à 1726 cm<sup>-1</sup> :  $\delta$  CH, 985 cm<sup>-1</sup> (et plusieurs bandes peu intenses).

La cyclisation se fait donc préférentiellement du côté le moins encombré, malgré l'effet électronique du méthyle, qu'on peut supposer favorable au transfert circulaire.

Avec (II), la cyclisation a lieu de façon pratiquement quantitative du côté du vinyle.

On isole, avec un rendement de 55 % en produit transformé, le méthyl-7 octadiène-4.6 al-1



$\bar{E}_{1,2}$  92°C;  $n_D^{22}$  1,4920; DNP, F 122°C;

3 protons oléfiniques, massif à  $5 \cdot 10^{-6}$ ;

—CH<sub>2</sub>—, identiques;

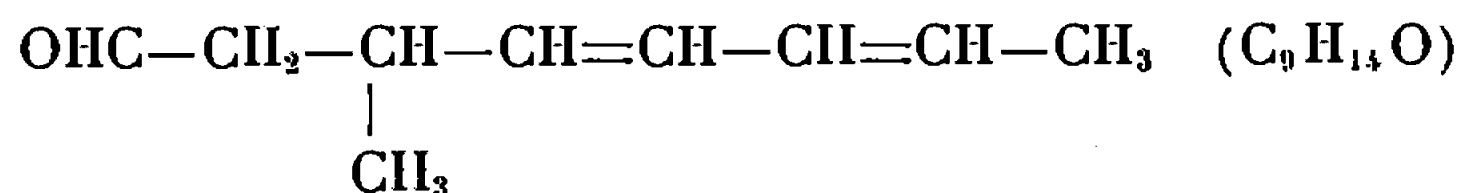
OHC, triplet (apparaissant par dilution dans le benzène);

>C=O à 1730 cm<sup>-1</sup> :  $\delta$  CH, 960 cm<sup>-1</sup>.

A côté de (II) récupéré, on isole en très faible quantité (5 %) un intermédiaire constitué, dans l'ordre d'élution en c. p. v. : de (II), vraisemblablement de l'autre isomère attendu, et de l'aldéhyde cité.



Le di-crotyl carbinol (III) conduit au méthyl-3 octadiène-4.6 al-1



$\text{E}_{10}$  78°C;  $n_D^{25}$  1,4830; DNP, F 89°C;

OHC, 2 triplets chevauchés vers  $9,7 \cdot 10^{-6}$ ;

4 protons oléfiniques;

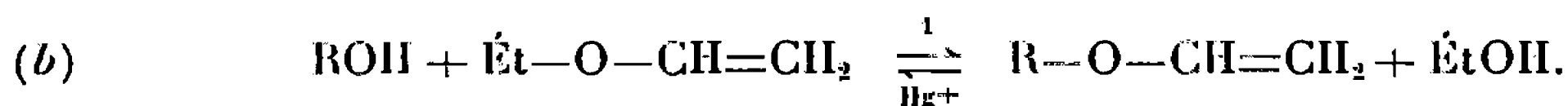
—CH<sub>2</sub>—, massif compliqué;

C=O à  $1725 \text{ cm}^{-1}$  :  $\delta$ CH, 720, 950 et  $990 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces résultats confirment donc l'exceptionnelle facilité de la transposition portant sur de telles structures.

On pourrait mettre en doute, même, le passage par l'éther vinylique, mais de récents travaux (5) ont prouvé cette transvinylation.

Il convient d'insister sur la continuité de la transformation, qui présente le gros avantage du déplacement continu de l'équilibre (b)

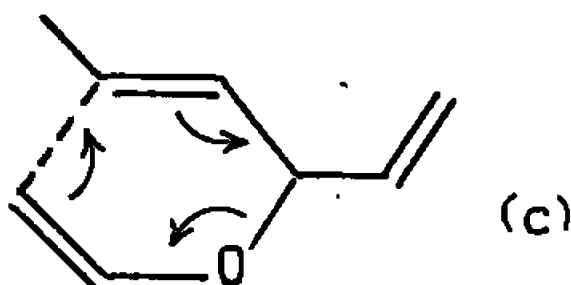


L'examen détaillé des spectres R. M. N. met en évidence l'influence importante, sinon déterminante, de la géométrie des doubles liaisons mises en jeu.

Dans les diénals formés, la double liaison  $\gamma-\delta$  est toujours *trans* (6).

La géométrie de la liaison conjuguée provient de celle de la liaison éthylénique qui n'a pas participé à la transposition. Sans faire d'hypothèse *a priori* sur son évolution, au cours du processus réactionnel, on peut supposer la stéréochimie partiellement conservée, étant donné les conditions très douces de la réaction.

L'alcool (II) est obtenu par action du composé de Grignard vinylique sur le crotonal. Celui-ci est essentiellement *trans*. Cette structure n'est donc pas tellement défavorable à la cyclisation, comme le montre (c).



L'alcool (III) provient de l'action du magnésien du bromo-1 propène (70 % *cis*, 30 % *trans*) sur le crotonal. Malgré la symétrie apparente de l'alcool, l'état de transition privilégié est celui qui met en jeu la liaison *trans* (du crotonal) plutôt que la liaison *cis*. Dans le diénal formé, la liaison conjuguée en 6.7 doit donc être principalement *cis*, en supposant la géométrie initiale conservée. L'examen infrarouge confirme cette vue par la présence d'une bande de déformation très intense à  $725 \text{ cm}^{-1}$ .



Nous nous proposons d'examiner le cas d'alcools tels que (II) et (III) avec des stéréochimies essentiellement *cis* pour (II), ou *cis-cis* pour (III).

L'alcool (IV) symétrique conduit, avec un très mauvais rendement, à une fraction aldéhydique difficilement séparable de l'alcool, dont la structure est à l'étude. Nous n'avons pas mis en évidence la formation d'éther vinylique.

Enfin le méthyl-2 phényl-1 pentadiène-1.4 ol-3 donne également un aldéhyde, sans trace d'éther vinylique, actuellement à l'étude.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) W. WATANABE et L. CONLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2828.

(<sup>2</sup>) S. F. REED, *J. Org. Chem.*, 1965, p. 1663.

(<sup>3</sup>) Colonne de succinate de diéthylène glycol, à 110°C, gaz vecteur hélium, rétention de 15 à 20 mn

(<sup>4</sup>) L'enregistrement et l'examen des spectres R. M. N. ont été effectués par M<sup>me</sup> M. P. Simonin.

(<sup>5</sup>) Voir (<sup>2</sup>), réf. (<sup>4</sup>) citée.

(<sup>6</sup>) A. W. BURGSTHALER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4681.

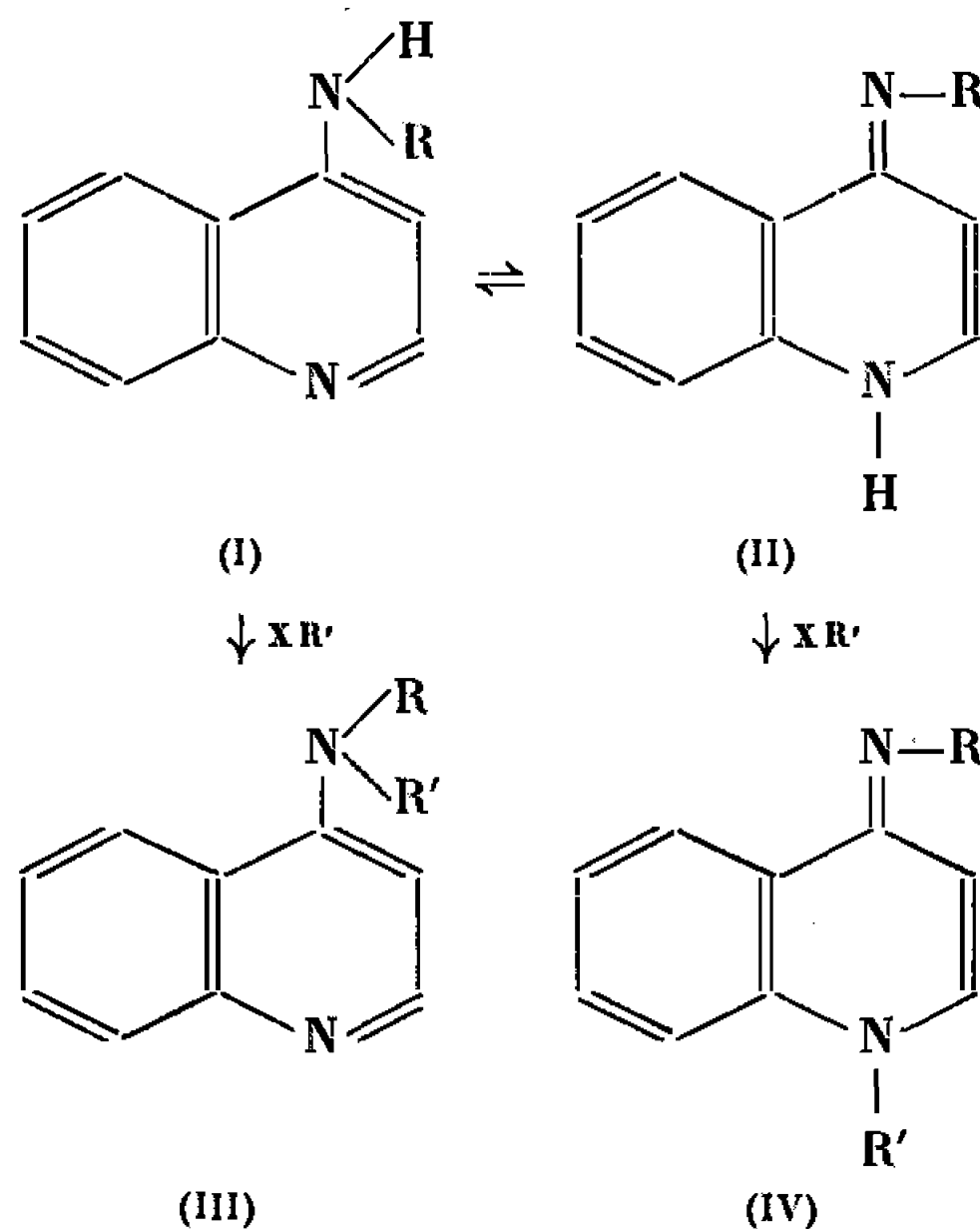
(Laboratoire de Synthèse organique de l'E. N. S. C. P.,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5  
et Laboratoire de Synthèse organique,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les formes tautomères dans la série des amino-4 quinoléines*. Note (\*) de MM. JEAN RENAULT et JEAN-CLAUDE CARTRON, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité de l' amino-4 quinoléine et des alcoylamino-4 quinoléines vis-à-vis des halogénures d'alcoyles permet de mettre en évidence, en milieu neutre, la forme quinolonimine-4 et, en présence d'un amidure alcalin au sein de l'ammoniac liquide, la forme amine proprement dite.

La tautométrie des amino-2 et amino-4 pyridines est connue depuis longtemps <sup>(1)</sup>. Cependant l' amino-4 quinoléine est moins bien étudiée, bien que, elle aussi, puisse réagir sous les deux formes tautomères amine proprement dite (I, R = H) ou imine (II, R = H) :



En effet, dans la littérature, seul est décrit <sup>(2)</sup> le dérivé résultant de l'alcoylation par  $\text{ICH}_3$  de l' amino-4 quinoléine, auquel Tchitchibabine attribue, par seule analogie avec la série pyridique, la structure de N-méthylquinolonimine-4 (IV, R = H, R' =  $\text{CH}_3$ ).

Dans le but de préciser l'existence de cette tautométrie, nous avons étudié l'action des halogénures d'alcoyles, en milieu neutre ou en présence d'amidures alcalins vis-à-vis de l' amino-4 quinoléine ou des alcoylamino-4 quinoléines qui peuvent présenter la même tautométrie que l'amine primaire précédente. Nous avons établi la constitution des composés formés par l'étude du spectre de R. M. N. ou par comparaison de leurs constantes avec celles des aminoquinoléines secondaires ou tertiaires, obtenues par condensation directe d'une amine primaire ou secondaire avec la chloro-4 quinoléine, dont la structure (III) ne peut prêter à discussion.



Les spectres de R. M. N. de l' amino-4 quinoléine et de la *n*-propylamino-4 quinoléine permettent déjà d'attribuer à ces composés la structure unique d'amine primaire ou secondaire (I,  $R = H$  ou  $C_3H_7-n$ ). La constante de couplage entre les protons 2 et 3 ( $J_{2-3} = 5$  c/s) est en effet celle de composés à structure quinoléique (<sup>3</sup>). Au contraire, les bromhydrates d' amino-4 quinoléine ( $F 260^\circ$ ) ou de *n*-propylamino-4 quinoléine ( $F 142^\circ$ ) présentent la structure de quinolonimine (II,  $R = H$  ou  $C_3H_7-n$ ), le passage à la forme quinoïde se traduisant par une modification de la constante de couplage entre les protons 2 et 3 ( $J_{2-3} = 8$  c/s).

Lorsqu'on oppose, dans le méthanol, en milieu neutre, l' amino-4 quinoléine, la propylamino-4 quinoléine (I ou II,  $R = C_3H_7-n$ ), la (méthyl-1' phényl-2' éthylamino)-4 quinoléine (I ou II,  $R = C_6H_5-CH_2-CH-CH_3$ )

à un halogénure d'alcoyle primaire, on constate la formation d'un sel résultant de l'union d'une molécule de dérivé quinoléique avec une seule molécule de dérivé halogéné, même si ce dernier est utilisé en excès. Les picrates correspondants sont différents de ceux des amines primaires ou secondaire (I ou III) alcoylées sur l'atome d'azote extranucléaire. Le spectre de R. M. N., montrant un couplage de 8 c/s entre les protons 2 et 3, établit leur structure de N-alcoylquinolonimines-4 (IV) (alcoylation sur l'atome d'azote nucléaire  $N_1$  de II), ce qui permet de conclure à l'existence de la forme tautomère imine (II) pour l' amino-4 quinoléine ou ses dérivés monoalcoylés sur l'atome d'azote extranucléaire  $N_4$ . Dans le spectre de (IV) ( $R = R' = C_3H_7-n$ ) dans  $D_2O$ , on observe en effet un déplacement différent des protons méthyléniques de la chaîne latérale en  $\alpha$  de l'azote selon que celle-ci est fixée sur  $N_4$  ( $\delta = -1,33 \cdot 10^{-6}$ ) ou sur  $N_1$  ( $\delta = -0,46 \cdot 10^{-6}$ ). (Les déplacements sont exprimés en unités  $\delta$  par rapport au pic de l'eau lourde, pris pour zéro de référence.)

Signalons qu'un halogénure secondaire ou tertiaire opposé aux amino-4 quinoléines primaire ou secondaires subit une déshydrohalogénéation.

Pour prouver l'existence de la structure amine (I ou III), nous avons alcoylé non plus l' amino-4 quinoléine et ses dérivés monosubstitués, mais leurs dérivés métalliques (Li, Na, K). Tchitchibabine (<sup>4</sup>) a montré en effet que la sodation des amino-2 (ou -4) pyridines s'effectue facilement par chauffage, au sein d'un carbure aromatique, avec  $NaNH_2$ ; l'addition ultérieure d'un halogénure d'alcoyle conduit aux alcoylamino-2 (ou -4) pyridines. Dans ces conditions opératoires, nous avons obtenu des résines avec l' amino-4 quinoléine. Le remplacement du carbure par l'ammoniac liquide nous a permis d'effectuer l'alcoylation avec succès.

En opposant, dans ce solvant, un amidure alcalin, l' amino-4 quinoléine et le bromure de propyle normal, molécule à molécule, on constate la formation régulière de *n*-propylamino-4 quinoléine (I ou II,  $R = C_3H_7-n$ ) identifiée par comparaison avec le composé préparé à partir de la *n*-propylamine et chloro-4 quinoléine, ce qui prouve que l'alcoylation a lieu sur



l'atome N<sub>4</sub>. Le rendement (55 %) est indépendant de la nature (Li, Na, K) de l'amidure. Avec les amidures de Na et K, on isole 2 % de di-*n*-propylamino-4 quinoléine (III, R = R' = C<sub>3</sub>H<sub>7-n</sub>). Dans les mêmes conditions opératoires, l'éthylamino-4 quinoléine (I ou II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) opposée au bromure d'éthyle conduit à la diéthylamino-4 quinoléine (III, R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (54 % avec NaNH<sub>2</sub>). Remarquons que, quelle que soit l'amine utilisée, les bromures de butyles secondaire ou tertiaire subissent une déshydrohalogénéation : avec le bromure secondaire, on met en évidence par l'infrarouge une très faible quantité de dérivé alcoylé sur l'atome N<sub>4</sub>.

Si l'obtention des monoalcoylamino-4 quinoléines, en présence d'amidure, est aussi bien interprétable par l'une ou l'autre des deux formes tautomères (I ou II, R = H) de l'amino-4 quinoléine, la formation d'une dialcoylamino-4 quinoléine par alcoylation de la monoalcoylamine n'est possible que par l'existence de la forme tautomère amine (I, R ≠ H). Avec le spectre de R. M. N., ceci constitue une présomption importante, sinon une preuve, de l'existence d'une structure identique pour l'amino-4 quinoléine.

M. Plat a effectué les spectres de R. M. N. et leur interprétation.

#### DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS.

*Alcoylamino-4 quinoléines* (I ou II), préparées à partir de la chloro-4 quinoléine :

Éthylamino-4 quinoléine (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 80 %, F 189°; picrate, F 249°. — *n*-propylamino-4 quinoléine (R = C<sub>3</sub>H<sub>7-n</sub>), (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 81 %, F 171-172°; picrate, F 268°. — *n*-butylamino-4 quinoléine (R = C<sub>4</sub>H<sub>9-n</sub>), (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 87 %, F 126°; picrate, F 251°. — *sec*-butylamino-4 quinoléine (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 80 %, F 158°; picrate, F 223°. — *ter*-butylamino-4 quinoléine (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 78 %; bromhydrate, 228°. — (Méthyl-1' phényl-2' éthyl) amino-4 quinoléine (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—CH—  
CH<sub>3</sub>), (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 93 %, F 136°; picrate, F 199°.

*Dialcoylamino-4 quinoléines* (III) obtenues à partir de la chloro-4 quinoléine :

Diéthylamino-4 quinoléine (R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 72 %, É<sub>2</sub> 124-127°; picrate, F 180-181°. — di-*n*-propylamino-4 quinoléine (R = R' = C<sub>3</sub>H<sub>7-n</sub>), (C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 77 %; picrate, F 155-156°. — N-méthyl N-(méthyl-1' phényl-2' éthyl) amino-4 quinoléine (R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>3</sub>), (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 89 %, É<sub>0,3</sub> 187-189°; picrate, F 187°.

#### *Quinolonimines* :

N<sub>1</sub>-éthylquinolonimine-4 (IV, R = H, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>), Rdt 81 %; bromhydrate, F 238°; picrate, F 201°. — N<sub>1</sub>-*n*-propylquinolon-



imine-4 (IV,  $R = H$ ,  $R' = C_3H_7-n$ ),  $(C_{12}H_{14}N_2)$ , Rdt 90 %; bromhydrate,  $F\ 235^\circ$ ; picrate,  $F\ 186^\circ$ ;  $N_1-n$ -butylquinolonimine-4 (IV,  $R = C_4H_9-n$ ),  $(C_{13}H_{16}N_2)$ , Rdt 79 %; bromhydrate,  $F\ 145^\circ$ ; picrate,  $F\ 100^\circ$ . —  $N_1-n$ -propyl  $N_4-n$ -propylquinolonimine-4 (IV,  $R = R' = C_3H_7-n$ ),  $(C_{15}H_{20}N_2)$ , Rdt 93 %; bromhydrate,  $F\ 87^\circ$ ; picrate,  $F\ 120^\circ$ . —  $N_1$ -méthyl  $N_4$ -(méthyl-1' phényl-2' éthyl) quinolonimine-4, Rdt 70 %,  $(C_{19}H_{20}N_2)$ ; iodhydrate,  $F\ 174^\circ$ ; picrate,  $F\ 152^\circ$ .

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(1) A. E. TCHITCHIBABINE, R. A. KONOWALOWA et A. A. KONOWALOWA, *Ber. deuls. Chem. Ges.*, 54, 1921, p. 814 et 59, 1926, p. 2055.

(2) A. E. TCHITCHIBABINE, *Ber. deuls. Chem. Ges.*, 54, 1921, p. 822.

(3) J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Craw Hill, 1959, p. 268.

(Laboratoire de Chimie organique aromatique, Faculté de Pharmacie,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Stabilité de quelques composés organométalliques dans l'hexamétopol*. Note de M<sup>lle</sup> SYLVIE BOILEAU et M. PIERRE SIGWALT, présentée par M. Georges Champetier.

L'anthracène sodium et le triphénylméthylsodium sont stables dans l'hexaméthylphosphorotriamide. Le naphthalène sodium réagit lentement avec le solvant au cours du temps. D'autre part, on constate un déplacement systématique des longueurs d'onde des maximums des spectres d'absorption vers le visible lorsqu'on passe du tétrahydrofuranne à l'hexamétopol.

La formation dans l'hexaméthylphosphorotriamide ou hexamétopol (HMPT) de composés d'addition des métaux alcalins avec les hydrocarbures polycycliques <sup>(1)</sup>, ainsi que de nombreux carbanions <sup>(2)</sup>, a été étudiée récemment par H. Normant et ses collaborateurs. Ces auteurs ont constaté que les solutions bleues des métaux alcalins dans l'hexamétopol étaient instables. Nous nous sommes proposés d'étudier la stabilité des solutions de quelques composés organométalliques avant d'utiliser systématiquement celles-ci pour polymériser anioniquement les composés vinyliques et les hétérocycles.

Nous avons préparé dans le HMPT des solutions de naphthalène sodium, d'anthracène sodium et de triphénylméthylsodium. Nous avons examiné l'évolution au cours du temps des spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible de ces solutions colorées, et nous les avons comparés à ceux obtenus dans le tétrahydrofuranne.

*Technique expérimentale.* — L'hexamétopol est distillé à la colonne à bande tournante, puis il est enfermé sous vide avec de l'hydruure de sodium ou du butyl lithium afin d'éliminer les traces d'agents protoniques. Il est ensuite distillé sur paroi froide sous vide. L'appareil est relié au groupe de pompage pendant toute la distillation. Puis la solution est dégazée pendant plusieurs heures de façon à éliminer les amines volatiles. On scelle ensuite l'appareil en congelant l'hexamétopol dans l'air liquide. Le solvant est ensuite distribué sous vide dans plusieurs tubes gradués munis de joints fragiles. Nous avons vérifié l'efficacité des purifications par chromatographie en phase gazeuse. Sur l'échantillon final, les pics parasites ont disparu.

Nous avons préparé des solutions de naphthalène, d'anthracène et de triphénylméthane dans l'hexamétopol dans un appareil scellé sous vide muni d'un joint fragile. Ensuite, nous avons formé un mince film de sodium sur la paroi d'un ballon relié à une cellule de quartz munie d'une cale de réduction. Dès qu'on fait couler la solution d'hydrocarbure, le sodium est immédiatement consommé et la coloration caractéristique de l'ion



radical ou du carbanion apparaît aussitôt. On fait couler la solution dans la cellule de quartz. Les mesures des spectres d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet ont été effectuées sur un spectrophotomètre Cary 15. Nous avons toujours mis un excès important d'hydrocarbure par rapport au sodium afin d'éviter des réactions parasites provoquées par les solutions bleues des métaux alcalins dans l'hexamétopol.

*Naphtalène sodium.* — Les maximums caractéristiques du spectre d'absorption du naphtalène sodium sont situés à 327,5 et 372 m $\mu$  dans l'hexamétopol au lieu de 323 et 365 m $\mu$  dans le tétrahydrofuranne (<sup>3</sup>). J. Dieleman (<sup>4</sup>) a observé des variations des spectres d'absorption du biphényle, *p*-terphényle et *p*, *p'*-quaterphényle sodium dans le tétrahydrofuranne lorsque la température varie. D'autre part, T. E. Hogen-Esch et J. Smid (<sup>5</sup>) ont examiné les modifications des maximums d'absorption du carbanion fluorényl avec le contre-ion, le solvant et la température. Ils ont expliqué leurs résultats en supposant l'existence de deux sortes de paires d'ions : les paires d'ions en contact et les paires d'ions solvatées, qui présentent des spectres différents. Peut-être est-on ici en présence d'un phénomène comparable.

En ce qui concerne la stabilité du naphtalène sodium dans l'hexamétopol, nous avons constaté au cours du temps un abaissement global de la densité optique pour toutes les longueurs d'onde. Nous avons tracé la fonction  $\log D = f(t)$  et nous constatons une relation linéaire à 800 et à 372 m $\mu$ . On a donc  $\log [C] = Kt + Cte$ , *C* étant la concentration en naphtalène sodium. D'où

$$-\frac{d[C]}{dt} = K[C].$$

Le naphtalène sodium réagit donc selon une loi d'ordre 1 en fonction de sa concentration. On peut penser que le naphtalène sodium réagit, soit avec l'hexamétopol, soit avec une impureté de celui-ci dont la concentration serait plus grande que celle du naphtalène sodium. Cette impureté n'est sûrement pas de l'eau, car il n'y a aucun pic parasite entre 430 et 500 m $\mu$ . Rappelons en effet que si l'on ajoute des traces d'eau à du naphtalène sodium dans le tétrahydrofuranne, il se forme du dihydro-naphtalène qui réagit avec le naphtalène sodium en excès pour former un carbanion rouge dont le maximum d'absorption est situé à 435 m $\mu$ . Il est peu probable que cette impureté hypothétique soit de la diméthylamine, car il n'a pas été possible de soder cette amine dans l'hexamétopol (<sup>6</sup>).

On peut raisonnablement penser qu'on observe dans le cas présent une réaction lente de coupure de l'hexamétopol par le naphtalène sodium analogue à la réaction indiquée par H. Normant et coll. entre les métaux alcalins et ce solvant (<sup>1</sup>).



Signalons qu'on peut aussi obtenir du naphthalène sodium dans l'hexamétopol en évaporant à sec une solution de ce composé dans le tétrahydrofuranne, et en ajoutant ensuite une solution de naphthalène dans l'hexamétopol. Mais cette solution est beaucoup moins stable que celle qui est préparée sans passer par l'intermédiaire du tétrahydrofuranne. En effet, au bout de 2 h 30 mn, on observe un abaissement de la densité optique de 20 % tandis qu'au bout du même temps, l'abaissement n'est que de 4 %, pour une solution préparée directement dans l'hexamétopol.

Nous avons, d'autre part, constaté un accroissement considérable de la conductivité d'une solution de naphthalène sodium dans le tétrahydrofuranne, par addition de traces d'hexamétopol. En effet, pour une concentration de  $1,04 \cdot 10^{-3}$  mole/l, la conductivité mesurée à 20° est de  $1,67 \mu\Omega$  dans le tétrahydrofuranne pur; elle devient égale à  $18,72 \mu\Omega$  à 20° après introduction de 1 % en volume d'hexamétopol. Cette solution n'est pas très stable. On constate au bout de 3 h un abaissement de 25 % de la densité optique du maximum situé à 323 m $\mu$ .

*Anthracène sodium.* — Dans le tableau I nous indiquons les longueurs d'onde des maximums observés dans le spectre d'absorption visible de la solution bleue d'anthracène sodium.

TABLEAU I.

Valeurs des maximums d'absorption dans le visible des ions radicaux (anthracène) —

Solvant.	Contre-ion.	$\lambda$ (m $\mu$ ).							
HMPT...	Na	764,	740,	695,	656,	641 (ép.),	597,	586 (ép.),	548
THF.....	Na (?)		720				595		550
THF.....	K (8)		724,	695,	654,	638,	595,		546

On remarque que le maximum situé à 720 m $\mu$  dans le tétrahydrofuranne se transforme en deux maximums situés à 764 et 740 m $\mu$  dans l'hexamétopol. Les longueurs d'onde des autres maximums concordent bien. D'autre part, l'anthracène sodium est remarquablement stable au cours du temps, dans l'hexamétopol.

*Triphényl méthylsodium.* — Nous avons préparé le triphénylméthylsodium par action du triphénylméthane en solution dans l'hexamétopol sur un film de sodium (6). Nous indiquons dans le tableau II les valeurs des longueurs d'onde des maximums d'absorption dans différents solvants.

TABLEAU II.

Solvant.	Contre-ion.	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ).	Références.
THF.....	Li <sup>+</sup>	500, 425	( <sup>9</sup> )
Et <sub>2</sub> O.....	{ Na <sup>+</sup>	475, 410	( <sup>10</sup> )
	{ Na <sup>+</sup>	478,5 393	( <sup>11</sup> )
NH <sub>3</sub> liq...	K <sup>+</sup>	495	( <sup>12</sup> )
THF.....	Na <sup>+</sup>	{ 485, 412 (ép.) (à 2.10 <sup>-4</sup> m/l)	(le présent travail)
		{ 495, 412 (vers 10 <sup>-4</sup> m/l)	
HMPT....	Na <sup>+</sup>	505, 432	



Comme pour le naphthalène sodium, on constate un déplacement du maximum vers les longueurs d'onde plus élevées. On remarque également la transformation de l'épaule à 412 m $\mu$  en un pic situé à 432 m $\mu$ . D'autre part, ce carbanion est très stable.

(<sup>1</sup>) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441.

(<sup>2</sup>) T. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3502.

(<sup>3</sup>) S. BOILEAU, G. CHAMPETIER et P. SIGWALT, *Symposium International de Chimie macromoléculaire*, Prague, 1965, Preprint n° 379.

(<sup>4</sup>) J. DIELEMAN, *Thèse*, Amsterdam, 1958.

(<sup>5</sup>) T. E. HOGEN-ESCH et J. SMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 669.

(<sup>6</sup>) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.

(<sup>7</sup>) S. N. KHANNA, M. LEVY et M. SZWARC, *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1962, p. 747.

(<sup>8</sup>) E. DE BOER et S. I. WEISSMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 76, 1957, p. 824.

(<sup>9</sup>) R. WAACK et M. A. DORAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1651.

(<sup>10</sup>) S. F. MASON, *Quart. Rev.*, 15, 1961, p. 336.

(<sup>11</sup>) L. C. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1673.

(<sup>12</sup>) W. THEILACKER et M. L. WESSEL-EWALD, *Liebigs Ann. Chem.*, 594, 1955, p. 215.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)

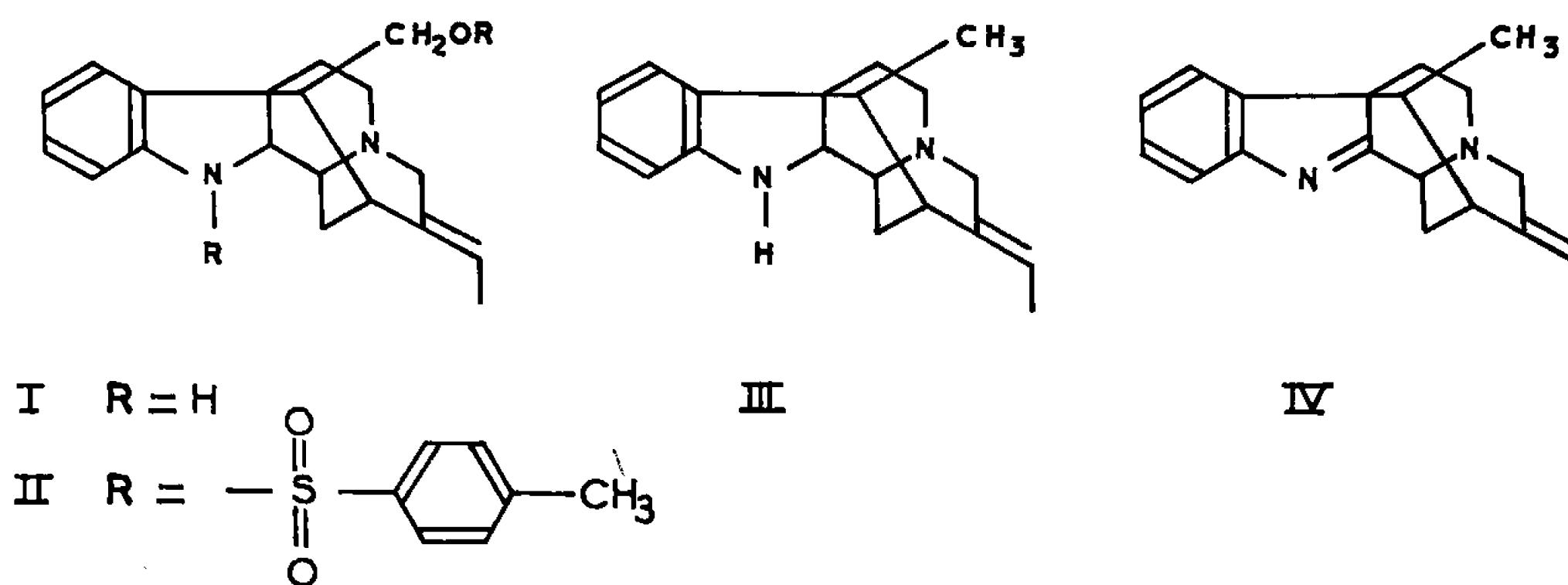


CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'élimination, catalysée par les bases, affectant des N-p-toluène-sulfonyl-indolines*. Note (\*) de M. JEAN LÉVY, M<sup>lle</sup> LOUISETTE OLIVIER, MM. JEAN LE MEN et MAURICE-MARIE JANOT, transmise par M. René Fabre.

L'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur le O, N-ditosyl-desformopicalinol conduit au  $\Delta_{1,2}$ -desformopicalinane. Une réaction d'élimination analogue, catalysée par une base, est observée dans le cas de la N-tosyl-dihydro-2.16 akuammicine. L'extension de cette réaction à d'autres systèmes indoliniques paraît être sous la dépendance de la configuration du carbone 2.

Poursuivant l'étude structurale de la picraline [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], nous avons été conduits à préparer, par réduction au moyen de  $\text{LiAlH}_4$  de la desacétyl-desformopicaline (picrinine) [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>11</sup>)], un dérivé indolinique possédant un groupement alcoolique primaire : le desformopicalinol (I),  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ , spectre de masse : pic moléculaire  $\text{M}^+$  296,  $[\alpha]_D - 26^\circ$  (MeOH,  $c = 1,13$ ), caractérisé sous forme d'iodométhylate cristallisé, F  $285^\circ$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_2\text{I}$  (calculé %, C 54,87; H 6,21; N 28,95; trouvé %, C 55,01; H 6,33; N 28,81).

En vue de transformer l'hydroxyle de cet alcool primaire en groupement méthyle, nous avons envisagé de réduire son ester tosylique par  $\text{LiAlH}_4$ . L'action du chlorure de tosyloxy sur (I), en milieu pyridiné, donne naissance au dérivé O, N-ditosylé (II) (<sup>12</sup>),  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$ , spectre de masse : pic moléculaire à  $\text{M}^+$  604; spectre ultraviolet :  $\lambda_{\text{max}}$  m $\mu$  (log  $\epsilon$ ) : 225 (4,61), 255 (4,14); spectre infrarouge : bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$ .



Ce dérivé a été soumis à l'action de  $\text{LiAlH}_4$  au sein d'un mélange éther-tétrahydrofurane à l'ébullition.

A côté d'un composé majeur, à chromophore indolinique (III), il a été isolé, en très faible quantité, un dérivé cristallisé (IV), purifié par sublimation, F  $210-230^\circ$  (déc.).

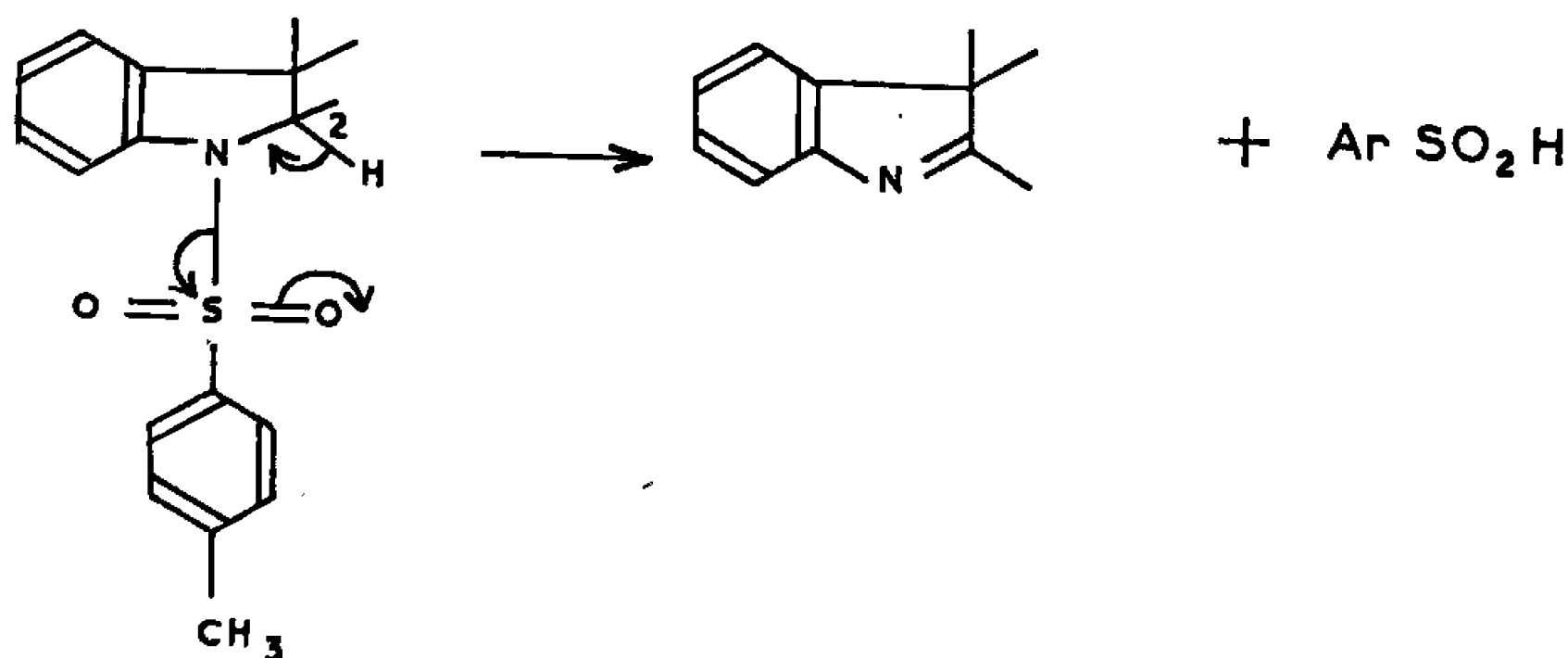
La structure du composé (III) : desformopicalinane,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2$ , est déduite (<sup>5</sup>) principalement de l'étude de son spectre de masse : pic molé-



culaire  $M^+ 280$  et de son spectre ultraviolet :  $\lambda_{\max}$  m $\mu$  à 242 et 290, caractéristique d'un chromophore indolinique.

Le spectre ultraviolet du dérivé (IV) ( $\lambda_{\max}$  m $\mu$  à 227 et 257) indique qu'il s'agit d'une indolénine et son spectre de masse ( $M^+ = 278$ ) permet de lui attribuer la formule globale  $C_{19}H_{22}N_2$ . La structure (IV) est avancée pour ce composé.

Il est paradoxal de constater que  $LiAlH_4$  réalise une *oxydation* du ditosylldesformopicalinol (II). Cependant, il est reconnu que cet hydrure mixte engendre dans certains cas des réactions catalysées par les bases, et le mécanisme suivant peut rendre compte des phénomènes observés :



La *déshydrogénation* de (II) s'accompagnerait d'une réduction du reste paratoluène sulfonyl, éliminé sous forme d'arylsulfinate (ultérieurement réduit dans le milieu). Deux facteurs, dans le cas présent, concourent à faciliter cette élimination : d'une part, l'extension du système insaturé à un atome de carbone supplémentaire, d'autre part la diminution de la contrainte stérique. Nous avons observé, en effet, que les composés, possédant le squelette (I), mais à chromophore indolénine, sont particulièrement résistants vis-à-vis des réactifs réducteurs. C'est ainsi que ni  $KBH_4$ , ni  $LiAlH_4$  ne réalisent la réduction d'une telle liaison  $C = N$  dans le cas de l'akuammiline <sup>(5)</sup>.

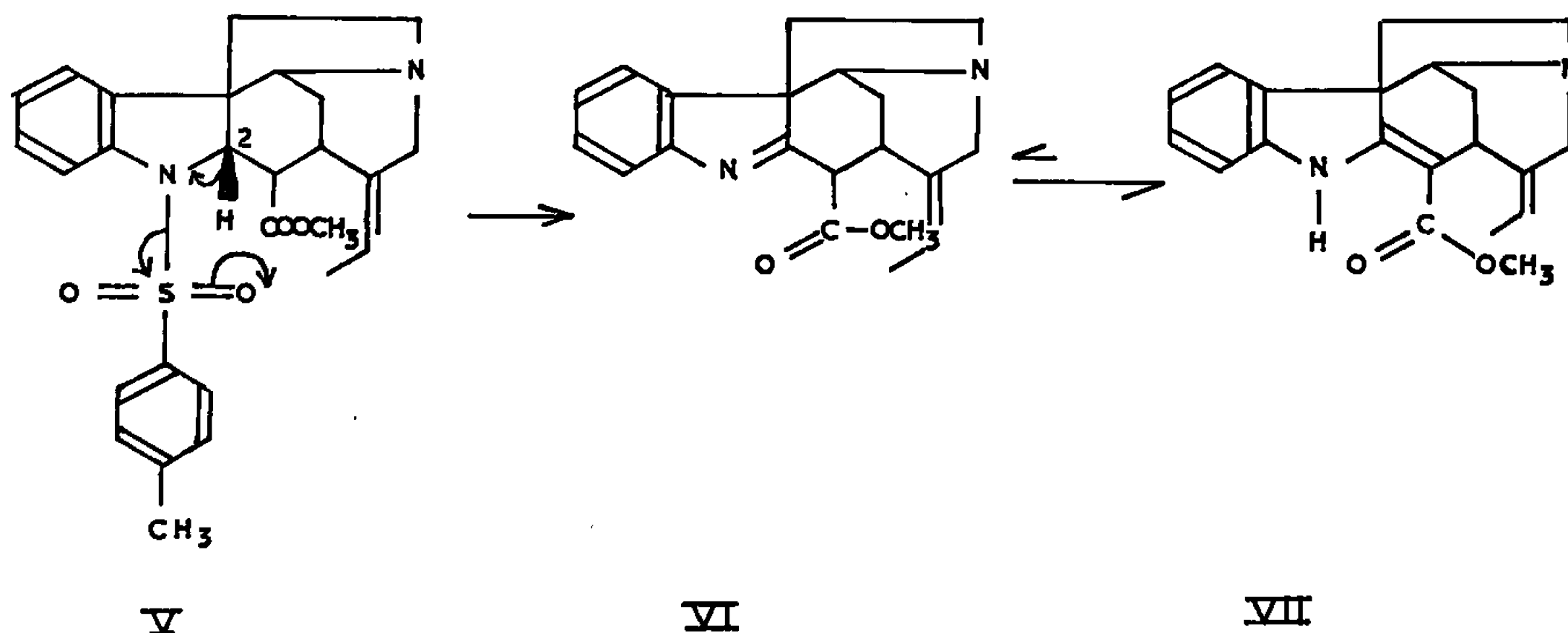
Pour confirmer le mécanisme envisagé, il était intéressant de tenter de réaliser une élimination semblable en l'absence de  $LiAlH_4$  et en présence d'une base. Cependant, le groupement O-tosylé de (II) pouvant donner lieu à des réactions parasites, nous avons utilisé un autre dérivé indolinique.

Lorsque le dérivé N-tosylé V de la dihydro-2.16 akuammicine <sup>(6)</sup> est soumis à un chauffage de 2 h à 100° dans le diméthylsulfoxyde anhydre en présence de tertibutylate de potassium; l'akuammicine (VII) représente effectivement le composé majeur isolé du milieu réactionnel.

Si la réaction est répétée en l'absence de tertibutylate de potassium, la formation d'akuammicine ne peut être mise en évidence, ce qui montre bien l'existence d'une catalyse basique.



Il est logique de penser qu'ici la réaction a lieu par l'intermédiaire de l'indolénine (VI) : forme tautomère instable de l'akuammicine (VII).



Quelques réactions d'élimination, catalysées par les bases et affectant des paratoluènesulfonamides selon un mécanisme semblable à celui qui vient d'être présenté, ont été décrites récemment : ainsi, des pyrazoles ont été obtenus à partir des N-paratoluènesulfonylpyrazolines, par l'action de la potasse dans le glycol, ou d'un alcoolate alcalin <sup>(7)</sup>, des pyrroles ont été préparés par action de l'hydruure de sodium sur des N-paratoluènesulfonylpyrrolines [<sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>]; une synthèse de l'azotropone met en jeu une élimination identique au moyen de méthylate de sodium <sup>(10)</sup>.

Au contraire, nous avons constaté qu'une telle élimination ne se produit pas dans le cas de la dihydro-2.3 tabersonine, de la désacétyl-aspidospermine qui est 2  $\alpha$ -H. Cette réaction, qui ne s'applique donc pas à tous les systèmes indoliniques, paraît être sous la dépendance de la configuration du carbone 2, ce qui viendrait à l'appui du mécanisme concerté représenté.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(1) L. OLIVIER, J. LÉVY, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Ann. Pharm. fr.*, 20, 1962, p. 361.

(2) L. OLIVIER, J. LÉVY, J. LE MEN, M.-M. JANOT, C. DJERASSI, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON et L. J. DURHAM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 646.

(3) A. Z. BRITTEN, G. F. SMITH et G. SPITELLER, *Chem. and Ind.*, 1963, p. 1492.

(4) A. Z. BRITTEN et G. F. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3850.

(5) L. OLIVIER, J. LÉVY, J. LE MEN, M.-M. JANOT, C. DJERASSI et H. BUDZIKIEWICZ, *Ann. Pharm. fr.*, 22, 1964, p. 35.

(6) J. LÉVY, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 979.

(7) G. EGE, *Tetr. Lett.*, n° 25, 1963, p. 1665.

(8) A. M. JACKSON, G. W. KENNER et W. G. TERRY, *Tetr. Lett.*, n° 20, 1962, p. 921.

(9) A. J. ROBERTSON, J. E. FRANCIS et B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1709.

(10) G. R. PROCTOR, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 408.

(11) A. CHATTERJEE, B. MUKHERJEE, A. B. RAY et B. DAS, *Tetr. Lett.*, n° 41, 1965, p. 36.

(12) L. OLIVIER, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1964.

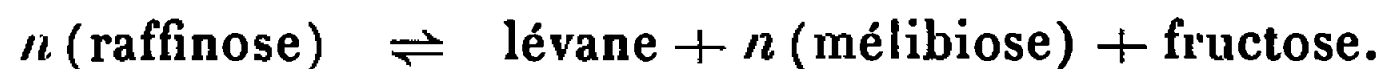
(Faculté de Pharmacie de Paris,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5<sup>e</sup>  
et École Nationale de Médecine et de Pharmacie de Reims.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de lévanes par la lévane-sucrase de Bacillus subtilis à partir de galactosides du saccharose*. Note (\*) de M. GEORGES RAPOPORT et M<sup>me</sup> ÉVELYNE DIDENOT, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le saccharose et le raffinose ne constituent pas les seuls substrats naturels de la lévane-sucrase (lévane : D-glucose-1 fructosyl transférase, 2.4.1.10) de *B. subtilis*. Les lévanes peuvent être également synthétisés à partir de galactosides du saccharose de DP 4 à 7 (<sup>1</sup>). L'affinité de l'enzyme est maximale pour le stachyose (DP 4). Le rendement en lévanes diminue quand la chaîne des résidus galactosyls s'allonge.

Le saccharose constitue le seul substrat actuellement connu pour la dextrane-sucrase. Ce n'est pas le cas de la lévane-sucrase. Dès 1930, Harrison, Tarr et Hibbert (<sup>2</sup>) ont montré, en utilisant de nombreux substrats chez *B. subtilis*, que le saccharose et le raffinose permettent la synthèse de lévanes. Ce résultat a été confirmé par Hestrin et Avineri-Shapiro (<sup>3</sup>) chez *Aerobacter levanicum*. Ces auteurs ont démontré, par une analyse des produits de la réaction, que la synthèse des lévanes s'effectuait à partir du raffinose selon le mécanisme suivant :



D'autre part, la lévane-sucrase est susceptible d'effectuer la réaction d'échange de la moitié glucosyl du saccharose par un certain nombre d'autres aldoses [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)] en particulier par une chaîne d'oligodextrane, d'oligoamylose et d'oligoxylane de DP 2 à 7 :



Nous avons repris avec la lévane-sucrase purifiée de *B. subtilis* (<sup>6</sup>) l'étude de la synthèse des lévanes à partir du raffinose et d'homologues supérieurs contenant des résidus galactosyls liés en  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6 de DP 4 à 7 (<sup>7</sup>). La vitesse de la réaction a été suivie en mesurant par la méthode colorimétrique de Somogyi-Nelson (<sup>8</sup>) le pouvoir réducteur du mélubiose et de la chaîne manninosyl (mannino-triose, -tétraose, -pentaose et -hexaose) résultant de l'hydrolyse des différents substrats, après chromatographie sur papier (Arches 310, butanol-éthanol-eau, 4 : 1,1 : 1,9; 2 à 5 jours de développement suivant le DP).

Les valeurs de la constante de Michaelis et de la vitesse maximale ont été obtenues par la méthode graphique de Lineweaver et Burk (<sup>9</sup>). Le rendement en lévanes, qui représente la quantité de fructose polymérisé par rapport à la quantité totale de fructose disponible, a été déterminé en dosant séparément, après chromatographie sur papier, le fructose libéré et les lévanes synthétisés au cours de la réaction, au moyen de la méthode au résorcinol de Cole et coll. (<sup>10</sup>). Les résultats sont exprimés dans la



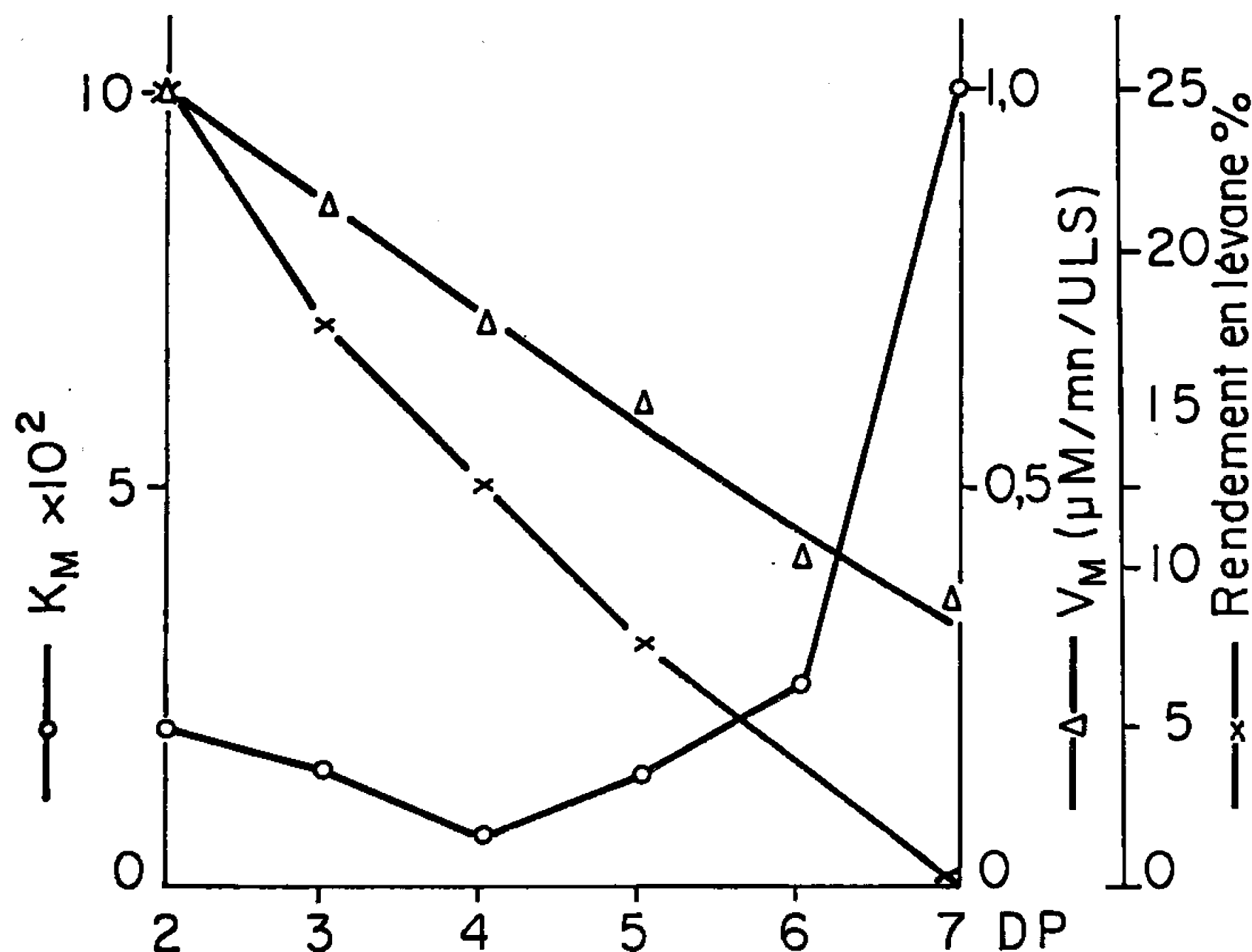
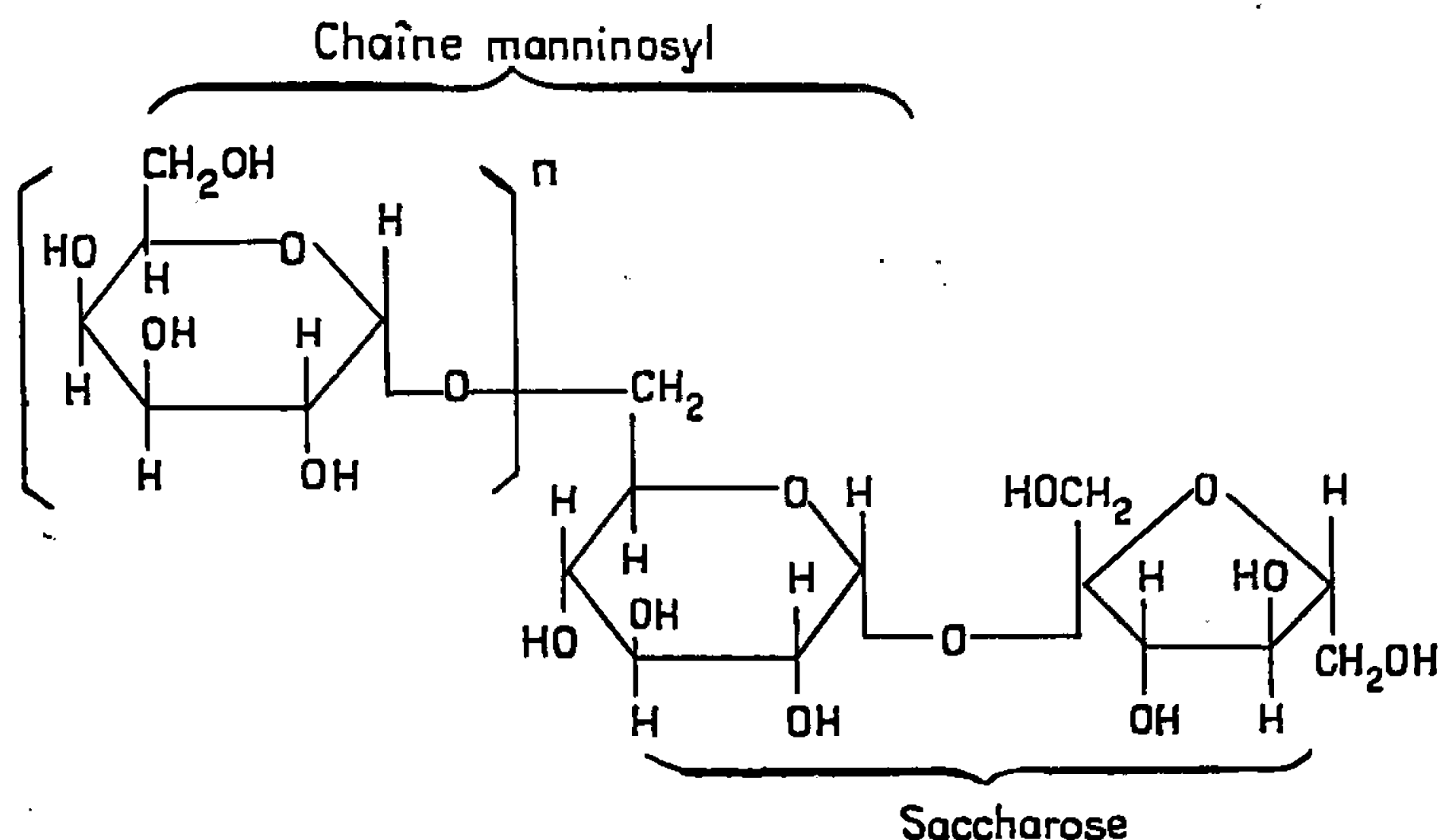


Fig. 1. — Variations de la constante de Michaelis ( $K_M$ ), de la vitesse maximale ( $V_M$ ) et du rendement en lévanes, en fonction du DP des substrats de la lévane-sucrase.



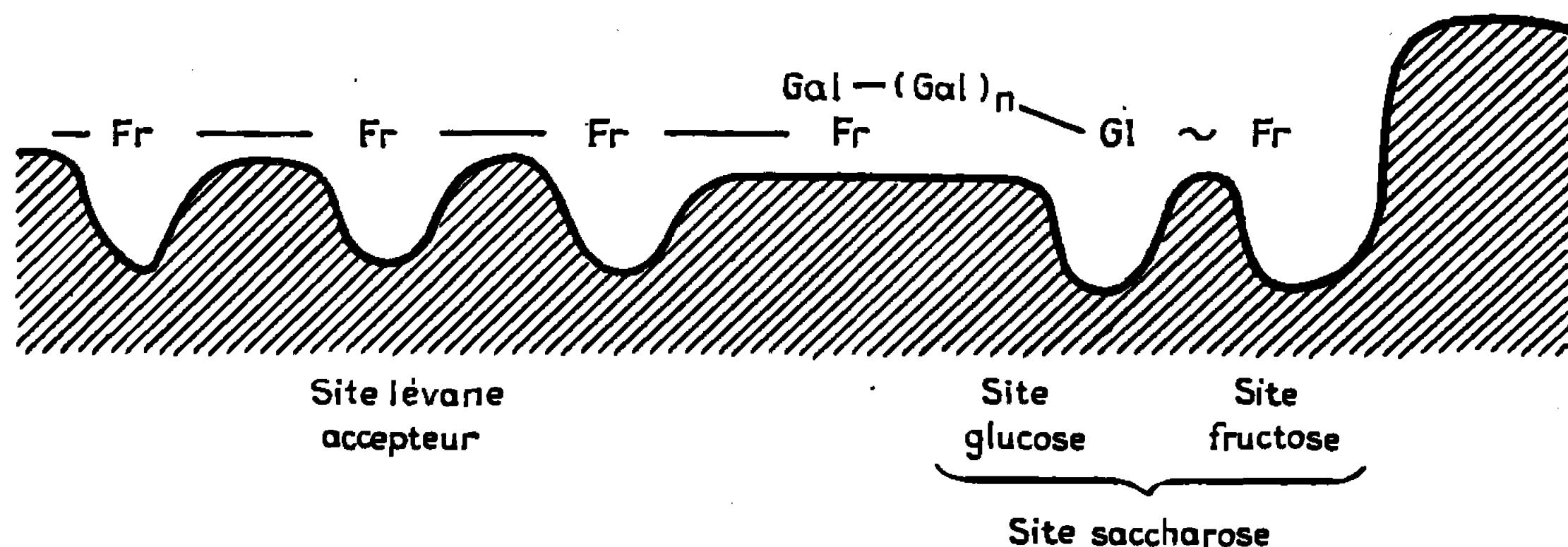
$n = 0$  : saccharose;  $n = 1$  : raffinose;  $n = 2$  : stachyose;  
 $n = 3$  : verbascose;  $n = 4$  : ajugose;  $n = 5$  : pentagalactosyl-saccharose.

figure 1. Nous constatons que l'affinité de l'enzyme pour les oligosides ne varie pas sensiblement jusqu'à DP 6 (ajugose). Elle est maximale pour le stachyose (DP 4),  $K_M = 6.10^{-3}$  M. Au-delà, elle décroît rapidement. Cependant, la coupure du radical fructosyl ( $V_M$ ) ne diminue que faiblement lorsque le DP augmente. Par contre, le rendement en lévanes est fortement



abaissé quand la chaîne mannosyl s'allonge. A partir du verbascose (DP 5), il devient très faible, l'enzyme se comportant alors comme une saccharase banale.

Pour interpréter ces faits, une hypothèse plausible est que la chaîne latérale de résidus galactosyls recouvre progressivement l'emplacement de la protéine enzymatique où se fixe normalement le lévane accepteur. On comprend alors qu'à partir d'une certaine longueur l'emplacement lévane se trouve complètement recouvert et la synthèse des lévanes fortement abaissée. Si cette hypothèse s'avère correcte, on peut en déduire la distance maximale qui sépare l'emplacement saccharose de l'emplacement lévane-accepteur : 4 à 5 résidus hexosyls.



(\*) Séance du 14 mars 1966.

(1) DP : degré de polymérisation.

(2) F. C. HARRISON, H. L. A. TARR et H. HIBBERT, *Canad. J. Res.*, 3, 1930, p. 449.

(3) S. HESTRIN et S. AVINERI-SHAPIRO, *Biochem. J.*, 38, 1944, p. 2.

(4) C. PEAUD-LENOEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 747.

(5) S. HESTRIN et G. AVIGAD, *Biochem. J.*, 69, 1958, p. 388.

(6) R. DEDONDER, E. JOZON, G. RAPOPORT, Y. JOYEUX et A. FRITSCU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 477.

(7) Les différents galactosides du saccharose nous ont été fournis par MM. P. Le Dizet et F. Petek (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris).

(8) N. NELSON, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375; M. SOMOGYI, *Ibid.*, 160, 1945, p. 61.

(9) H. LINEWEAVER et D. BURK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(10) S. W. COLE, C. S. HANES, H. J. JACKSON et B. C. LOUGHMAN, in *Modern methods of Plant analysis*, D. J. Bell, Ed., 2, 1955, p. 21; Springer, Berlin.

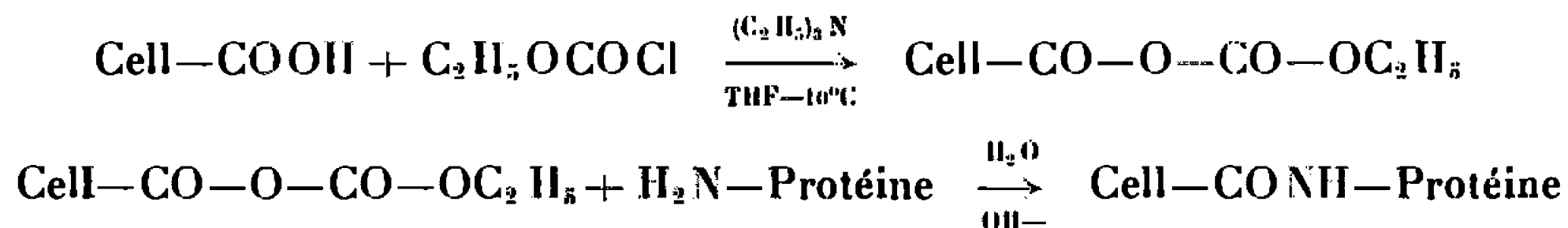
(Service des Polyosides, Institut Pasteur,  
28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15<sup>e</sup>.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Utilisation des polymères insolubles de protéines pour l'isolement d'antigènes et d'anticorps.* Note (\*) de M. STRATIS AVRAMEAS et M<sup>lle</sup> THÉRÈSE THIERNYNCK, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des polymères insolubles de protéines, conservant une partie de leur activité biologique ont été obtenus en ajoutant, dans un mélange refroidi de chloroforme, triéthylamine et éthylchloroformiate, des solutions aqueuses des protéines. Cette méthode a été utilisée pour insolubiliser un antigène et isoler les anticorps correspondants ou inversement, insolubiliser des anticorps et isoler l'antigène correspondant.

Nous avons essayé d'insolubiliser des protéines en les couplant sur le carboxyméthyl-cellulose. Pour la préparation de ces complexes protéine-cellulose, nous avons employé la méthode aux anhydrides mixtes, déjà utilisée pour la synthèse des peptides (1). On devait s'attendre à cette réaction



C'est-à-dire une suspension de carboxyméthyl-cellulose (Cell-COOH) dans un solvant organique inerte comme le tétrahydrofurane (THF) traité à  $-10^\circ\text{C}$  avec un alcylchlorocarbonate comme l'éthylchloroformiate ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCl}$ ) devait donner un ester actif. La condensation de cet ester actif avec une protéine dans un milieu aqueux alcalinisé devait former un complexe protéine-carboxyméthyl-cellulose.

Mais nous avons observé que lorsqu'une suspension de carboxyméthyl-cellulose était traitée avec l'éthylchloroformiate, un précipité très dense était formé. Ce précipité, isolé par décantation et mélangé immédiatement avec la solution de la protéine, provoquait la formation d'un polymère insoluble protéine-cellulose. Toutefois, la quantité de protéine couplée par gramme de cellulose était plus élevée que celle théoriquement prévue d'après le nombre de groupements carboxyliques ou même hydroxyliques présents dans la cellulose. On pouvait expliquer cette différence par une condensation des molécules protéiques entre elles. Nous avons donc tenté de préparer directement, et sans addition de cellulose, des polymères de protéines en utilisant la méthode aux anhydrides mixtes.

La polymérisation a été effectuée dans un milieu à deux phases, eau-chloroforme. Le chloroforme a été préféré aux autres solvants organiques miscibles à l'eau; en effet, il a été observé qu'avec ces derniers solvants, même si la polymérisation avait lieu, le polymère obtenu avait perdu ses propriétés biologiques telles que l'antigénicité ou l'activité enzymatique.



Les protéines ont été ajoutées à un mélange de chloroforme triéthylamine et éthylchloroformiate à froid, le triéthylamine servant à maintenir le pH. Avec la plupart des protéines étudiées, un gel a été formé après 20 mn d'agitation. Après évaporation du chloroforme, on obtient une suspension de protéines dont les activités biologiques sont en grande partie conservées.

Il semble probable que des groupements carboxyliques et aminés libres de la protéine prennent part à cette polymérisation. Ainsi, le groupement carboxylique d'une molécule peut réagir avec l'éthylchloroformiate et donner un ester actif. Cet ester actif peut ensuite se coupler avec le groupement aminé libre d'une seconde molécule pour donner un dimère. La réaction peut se répéter de la même façon, le produit final étant un constituant hautement polymérisé. Ces polymères sont pratiquement insolubles. Ils ne se solubilisent qu'après 16 h d'incubation à la température du laboratoire dans de la soude à 15 % ou l'acide chlorhydrique 6 N.

Cette méthode aux anhydrides mixtes, modifiée de la façon décrite ci-dessous, nous a permis d'une part de polymériser des antigènes et d'isoler les anticorps homologues et, d'autre part, de polymériser un immunsérum spécifique et d'isoler l'antigène correspondant.

*a. Polymérisation de la sérumalbumine humaine. Isolement des anticorps homologues.* — Dans 30 ml de chloroforme <sup>(2)</sup> on ajoute 0,25 ml de triéthylamine; la solution est refroidie entre  $-5$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ , puis on ajoute 0,25 ml d'éthylchloroformiate. En agitant vigoureusement, on ajoute à cette solution 200 mg de sérumalbumine humaine dissoute dans 10 ml de tampon acétate-acide acétique 0,2 M, pH 5,5 et refroidi à  $+4^{\circ}\text{C}$ . On agite pendant 5 mn à  $-5^{\circ}\text{C}$  et pendant 20 mn à la température du laboratoire. Au terme de ces 20 mn, un gel est formé qu'on laisse reposer pendant 15 mn. On disperse ensuite ce gel dans 200 ml d'eau déminéralisée et le chloroforme est évaporé sous vide. La suspension ainsi obtenue est filtrée sur un verre fritté et lavée successivement avec les solutions suivantes : 2 l d'eau physiologique; 200 ml de carbonate de sodium 0,1 %; 200 ml d'eau physiologique; tampon glycine-acide chlorhydrique 0,2 M, pH 2,2 jusqu'à ce que la densité optique des éluats à 280 m $\mu$  soit à zéro; 0,5-1 l d'eau physiologique.

L'immunoabsorbant ainsi lavé est mélangé avec 20 ml d'un sérum de lapin anti-sérumalbumine humaine contenant 3,3 mg d'anticorps par millilitre et le mélange est agité pendant 2 h à la température du laboratoire. L'immunoabsorbant est ensuite mélangé à 5 volumes de cellulose inerte et versé sur une colonne. Cette colonne est lavée avec de l'eau physiologique jusqu'à l'obtention d'une densité optique nulle à 280 m $\mu$ . Les anticorps sont enfin élués de la colonne avec du tampon glycine-acide chlorhydrique 0,2 M, pH 2,2. Cette expérience nous a permis d'isoler environ 40 mg d'anticorps.

*b. Polymérisation d'un immunsérum et isolement de l'antigène correspondant.* — A 30 ml de chloroforme additionné de 0,47 ml de triéthyl-



amine, refroidi entre  $-5$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ , on ajoute 0,40 ml d'éthylchloroformiate. En maintenant une agitation vigoureuse (à l'aide d'un agitateur magnétique) et la température au-dessous de  $-5^{\circ}\text{C}$ , on ajoute 10 ml d'antisérum de lapin anti-sérumalbumine humaine refroidi à  $+4^{\circ}\text{C}$ . La suite des opérations pour l'obtention du gel, l'évaporation du chloroforme et le lavage de la suspension protéique se déroule comme dans l'exemple *a*.

L'immunoabsorbant est ensuite mélangé avec 5 ml de sérum humain normal, 5 ml d'eau physiologique et agité ensuite pendant 2 h à la température du laboratoire. Au terme de ces 2 h, on ajoute 50 ml d'eau physiologique, on verse le tout sur une colonne et on lave avec de l'eau physiologique. L'antigène est élué avec un tampon glycine-acide chlorhydrique 0,2 M, pH 2,2.

Cette expérience nous a permis d'obtenir 5 mg de sérumalbumine humaine. Cette quantité semble correspondre à un rendement très satisfaisant étant donné que l'immunsérum polymérisé contenait au total 50 mg d'anticorps et que 1 mg d'albumine peut fixer jusqu'à 10 mg d'anticorps.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) *Chemistry of the Amino Acids*, Ed. J. P. Greenstein et M. Winitz, John Wiley and Sons, Inc., 2, 1961, p. 978.

(<sup>2</sup>) Le pH du chloroforme variant suivant les lots, il est conseillé de vérifier avant l'expérience le pH de la phase aqueuse obtenue en agitant le mélange chloroforme-triéthylamine-éthylchloroformiate-tampon. Le pH doit être compris entre 4,5 et 5,5; au cas contraire, le pH doit être ajusté en diminuant la quantité de triéthylamine.

(Laboratoire de Chimie des Protéines  
et Laboratoire d'Immunochimie,  
Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer,  
16, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Val-de-Marne.)





---

*ERRATUMS.*

---

(*Comptes rendus* du 17 janvier 1966.)

Note présentée le 3 janvier 1966, de MM. *Vovan Tien, Jean Flahaut* et *Louis Domange*, Sur les systèmes formés entre les sulfures  $L''S$  des éléments divalents des terres rares, et les sulfures  $L'''S_3$  des éléments trivalents des terres rares :

Page 279, dans le tableau, il est marqué par erreur une croix à l'intersection des droites passant par  $Sm^{II}$  et  $Yb^{III}$ .





## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination et étude thermodynamique du liquidus du système nitrate de potassium-nitrate de calcium.* Note (\*) de M. YVES DOUCET et M<sup>lle</sup> CATHERINE VALLET, présentée par M. Jean Lecomte.

Les points de la courbe de liquidus du système binaire nitrate de potassium-nitrate de calcium ont été déterminés, durant le refroidissement, par enregistrement de la dérivée, en fonction du temps, de la température du mélange.

On a trouvé un point de transition à 450°K et un point d'eutexie à 419°K.

Le calcul du *potentiel chimique d'excès* du nitrate de potassium solvant a été conduit parallèlement dans les hypothèses de Haase et Temkin, qui concluent toutes deux à des *solutions régulières*.

L'étude *cryométrique* de la branche utilisant le nitrate de calcium comme solvant a permis, par extrapolation, la détermination de la *chaleur de fusion* du nitrate de calcium, ainsi que d'une valeur approchée de la différence  $C_l - C_s$ .

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Pour déterminer avec précision le point de solidification commençante d'un mélange de sels fondus on enregistre, habituellement, la courbe de variation de la température  $\theta$  en fonction du temps  $t$ ,  $\theta = f(t)$ . Quand le refroidissement régulier ne produit pas de

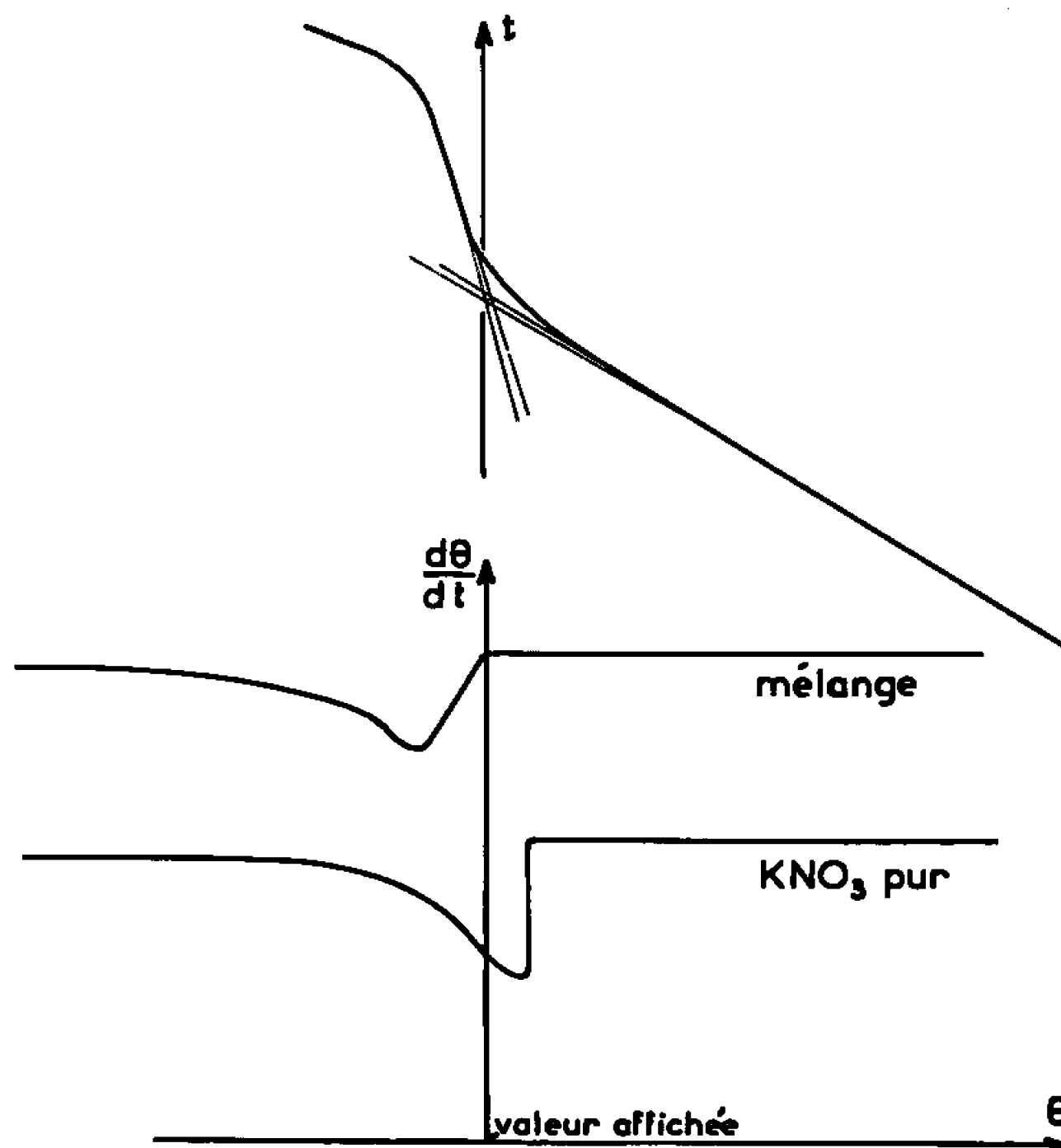


Fig. 1.

surfusion, le changement de pente décèle le point cherché. L'indétermination sur l'intersection des tangentes limite la précision du procédé (*fig. 1*).

Nous avons pensé améliorer la mesure en enregistrant la courbe  $d\theta/dt = f(\theta)$ . A cet effet nous utilisons une table traçante «XY Luxytrace».



Le galvanomètre X reçoit la f. é. m. résiduelle d'un potentiomètre manuel AOIP qui est lui-même relié à un ou plusieurs couples Pt-Pt rhodié 10 %.

Dans le circuit Y plusieurs thermocouples BTE-CTE servent de source de courant à un circuit comprenant une forte capacité. Les soudures chaudes de ces thermocouples sont soudées au fond d'un tube de pyrex, qui est plongé dans le mélange fondu. Les soudures froides sont disposées dans le puits d'une cellule à point triple de l'eau. Les courbes obtenues (*fig. 1*)

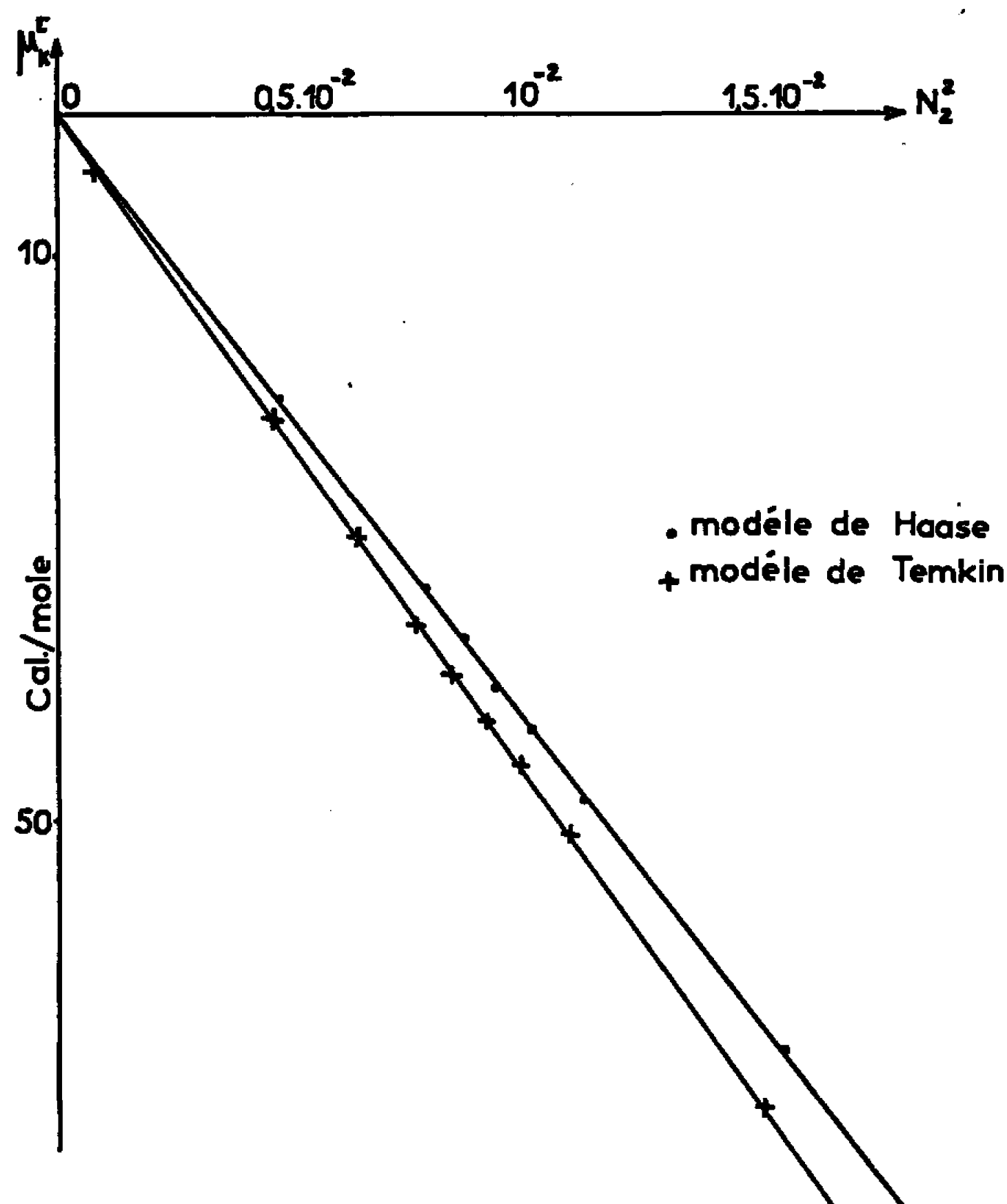


Fig. 2.

présentent une brusque cassure au moment de l'apparition des premiers cristaux. La lecture de la température correspondante fixe à 0,02°C près la température de fusion commençante du mélange.

L'établissement de la courbe de liquidus met en évidence un point de transition à 450°K pour la fraction molaire en nitrate de potassium  $N_K = 0,750$  et un point d'eutexie à 419°K pour  $N_K = 0,676$ . Ces déterminations sont en accord avec les résultats de Protsenko et Bergman (<sup>1</sup>).

Pour les concentrations intermédiaires entre celle du point de transition et celle du point eutectique, nous avons rencontré de grandes difficultés. Elles ont d'ailleurs déjà été signalées par Jänecke (<sup>2</sup>) et Ubbelohde (<sup>3</sup>).



Les points de fusion des deux sels purs ont été trouvés égaux respectivement pour  $\text{KNO}_3$  à  $607,5^\circ\text{K}$  et pour  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  par extrapolation de la courbe de liquidus à  $832^\circ\text{K}$ , valeur généralement admise (<sup>4</sup>).

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE. — *Branche  $\text{KNO}_3$  solvant.* — Les sels fondus sont complètement dissociés en ions. Il s'agit d'évaluer leur concentration.

Haase (<sup>5</sup>) suppose qu'au sein de la solution, cations et anions sont mélangés au hasard en dépit des différences de signe de leur charge, il rapporte la fraction ionique des ions d'un type donné à la totalité des ions présents dans la solution. Si  $N_K$  est la fraction molaire en nitrate de potassium, l'équation de la courbe idéale s'écrit

$$\text{Log } N_i^H = \text{Log } \frac{4N_K(2 - N_K)}{(3 - N_K)^2} = \frac{L_K}{R} \left( \frac{1}{T_K} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C\varepsilon(T),$$

où  $L_K$  est la chaleur de fusion de  $\text{KNO}_3$  pur, égale à  $2\,440$  cal/mole (<sup>6</sup>),  $T_K$  la température de fusion de  $\text{KNO}_3$  pur,  $\Delta C$  la différence entre les chaleurs spécifiques à l'état liquide et solide du nitrate de potassium.

Temkin (<sup>7</sup>) fait, au contraire, état d'un certain ordre dans le milieu fondu. Les forces coulombiennes entre ions conduisent à une alternance des charges, telle que les cations soient environnés par des anions et les anions par des cations. Quand les deux cations ont mêmes propriétés physiques, ils peuvent entre eux se mélanger au hasard et il en est de même pour les anions. Dans cette hypothèse l'équation de la courbe idéale s'écrit

$$\text{Log } N_i^T = \text{Log } N_K = \frac{L_K}{R} \left( \frac{1}{T_K} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C\varepsilon(T).$$

La comparaison avec la courbe expérimentale nous donne l'activité du solvant, dans ces deux hypothèses, puis son potentiel chimique d'excès (tableau I).

TABLEAU I.

$10^2 N_2^2$ .....	0,49.	0,64.	0,84.	0,92.	1,00.	1,12.	1,25.	1,54.	2,56.
— $\mu_K^E(H)$ .....	20,3	28,2	37,2	40,5	43,9	48,8	52,6	66,9	116,4
— $\mu_K^E(T)$ .....	21,7	29,9	39,8	43	46,4	51,4	56,4	70,7	122,8

Quel que soit le modèle adopté, si la solution est « strictement régulière » nous devons avoir  $\mu_K^E = \omega N_2^2$  où  $N_2$  représente la fraction molaire du nitrate de calcium. Les variations de  $\mu_K^E$  sont portées en fonction du carré de la fraction molaire en nitrate de calcium (fig. 2). Les points obtenus se placent sensiblement sur deux droites.

En adoptant ces modèles, l'énergie d'interaction  $\omega$  entre cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$  serait de  $-4\,800$  cal/mole dans l'hypothèse de Temkin et de  $-4\,400$  cal/mole dans celle de Haase.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible de choisir entre ces deux valeurs.



*Branche*  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solvant. — Nous avons déterminé les températures de fusion commençante de mélanges de concentrations en nitrate de calcium inférieures à 0,6. Au-delà, la décomposition du mélange rendait nos mesures impossibles.

L'extrapolation à l'origine de  $\theta/N_2 = f(N_2)$  nous a permis la détermination d'une chaleur de fusion de 5 680 cal/mole pour le nitrate de calcium, ce qui est en parfait accord avec le résultat calorimétrique de Kleppa (\*) (5 700 cal/mole).

L'obtention de l'équation de la courbe idéale a été difficile à cause de notre méconnaissance du terme  $\Delta C$ . Par analogie avec la valeur 10 précédemment retenue pour le nitrate de baryum (9), nous avons essayé successivement les valeurs 10, 13 et 15. Pour les valeurs 10 et supérieures à 10, il se produit, peu avant la concentration eutectique, sur la courbe une concavité vers le haut, ce qui entraîne un accroissement tout à fait inexplicable du coefficient d'activité du solvant. Nous avons alors cherché une valeur plus faible de  $\Delta C$ , la valeur 6 a été retenue, la courbe idéale garde une concavité régulière. Dans l'hypothèse de Temkin le coefficient d'activité de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  varie de 1 à 0,291 pour la concentration eutectique. Nous avons déterminé le potentiel chimique d'excès de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solvant. Pour  $0 < N_K < 0,2$  sa variation peut être considérée comme linéaire, le coefficient  $\mu_{\text{Ca}}^E/N_K^2$  étant égal à  $-7\,000$  cal/mole. Cette quantité est à peu près du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction trouvée pour la branche riche en nitrate de potassium. Ceci semblerait confirmer la valeur choisie pour  $\Delta C$ , tout en démontrant « l'effet de charge » qui apparaît pour les concentrations élevées.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(1) P. I. PROTSENKO et A. G. BERGMAN, *Zhur. Obschei. Khim.*, 21, 1951, p. 1583.

(2) E. JÄNECKE, *Z. Elektrochem.*, 48, n° 9, 1942, p. 453-512.

(3) E. RHODES, W. E. SMITH et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 285, n° 1401, 1965, p. 263-274.

(4) K. LAYBOURN, W. M. MADGIN et D. FREEMAN, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 139.

(5) R. HAASE, *Z. Naturf.*, 8 a, 1953, p. 380.

(6) Y. DOUCET et C. VALLET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1517.

(7) M. TEMKIN, *Acta Phys. U. R. S. S.*, 20, 1945, p. 411.

(8) O. J. KLEPPA, *Phys. Chem. Solids*, Grande-Bretagne, 23, 1962, p. 819.

(9) Y. DOUCET et C. VALLET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2884.

(Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences,  
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)



THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Conductivité électrique des produits de combustion d'un mélange propane-air*. Note (\*) de MM. **JACQUES BROSSARD** et **JEAN ROUX**, présentée par M. Alfred Kastler.

Pour la valeur nulle du courant entre les électrodes, la pente de la courbe caractéristique des sondes doubles de Langmuir est la somme de deux termes dépendant respectivement de la température  $T_e$  des électrons et de la conductivité électrique  $\sigma$  du milieu ionisé. En se plaçant dans les conditions expérimentales pour lesquelles le premier de ces termes est petit vis-à-vis du second, on déduit du relevé des courbes caractéristiques d'une telle sonde placée au sein des gaz de combustion de différents mélanges propane-air, la conductivité  $\sigma$  de ces gaz. Les valeurs de  $\sigma$  ainsi déterminées sont en accord satisfaisant avec les valeurs de  $\sigma$  calculées pour la température théorique de combustion isobare et pour la température mesurée au moyen d'un pyromètre optique.

La théorie des sondes doubles de Langmuir <sup>(1)</sup> permet de montrer que la différence de potentiel  $V_d$  peut être exprimée en fonction du courant interélectrodes  $J_d$  par

$$(1) \quad V_d = \frac{A}{\sigma} J_d + \frac{kT_e}{e} \operatorname{Log} \left[ \frac{J_{i1}}{J_{i2}} \frac{J_{i1} + J_d}{J_{i1} - J_d} \right],$$

où  $A$  est un coefficient de forme,  $\sigma$  la conductivité électrique du milieu ionisé,  $e$  et  $T_e$  la charge et la température des électrons,  $J_{ij}$  le courant ionique lié à l'électrode  $j$  ( $= 1$  ou  $2$ ) et  $k$  la constante de Boltzmann. Lorsque  $J_d$  tend vers zéro, les courants  $J_{i1}$  et  $J_{i2}$  tendent simultanément vers une valeur commune  $J_i$  non nulle et à la limite, pour  $J_d = 0$ , la pente de la caractéristique (1) est

$$(2) \quad \left( \frac{dV_d}{dJ_d} \right)_{J_d=0} = \frac{A}{\sigma} + 2 \frac{kT_e}{eJ_i}.$$

En se plaçant dans les conditions expérimentales telles que  $A/\sigma \gg 2(kT_e/eJ_i)$  cette pente est pratiquement inversement proportionnelle à la conductivité  $\sigma$  du milieu.

A l'aide de sondes satisfaisant cette condition nous avons effectué des mesures dans les gaz brûlés de combustion de mélanges propane-air de richesse  $r$  de 0,8 à 1,5 produits par un brûleur du type Mecker.

La sonde double utilisée était constituée par deux électrodes identiques en platine de 0,8 mm de diamètre, distantes de 1 mm et dont le coefficient de forme  $A$ , fonction de la longueur de pénétration des sondes dans le milieu conducteur, était déterminé à l'aide de solutions électrolytiques diluées de conductivité connue. Les courbes caractéristiques telles que la figure 1 <sup>(2)</sup> étaient relevées ( $V_d$  variant entre  $-3$  et  $+3$  V) par l'intermédiaire d'un amplificateur à courant continu suivi d'un ensemble galvanomètre-suiveur de spot, pour différentes richesses  $r$ , le plan des sondes étant placé parallèlement à la grille du brûleur à des distances  $h$  de celle-ci. Ces courbes étant pratiquement rectilignes pour  $J_d$  voisin de zéro nous



avons pu déterminer, connaissant le coefficient de forme A, la conductivité moyenne  $\sigma$  des gaz pour  $15 \leq h \leq 25$  mm (courbes A, B, C, fig. 2). (Pour des distances  $h < 15$  mm et  $h > 25$  mm, la turbulence dans les gaz brûlés n'a pas permis d'effectuer des relevés suffisamment précis des courbes caractéristiques.)

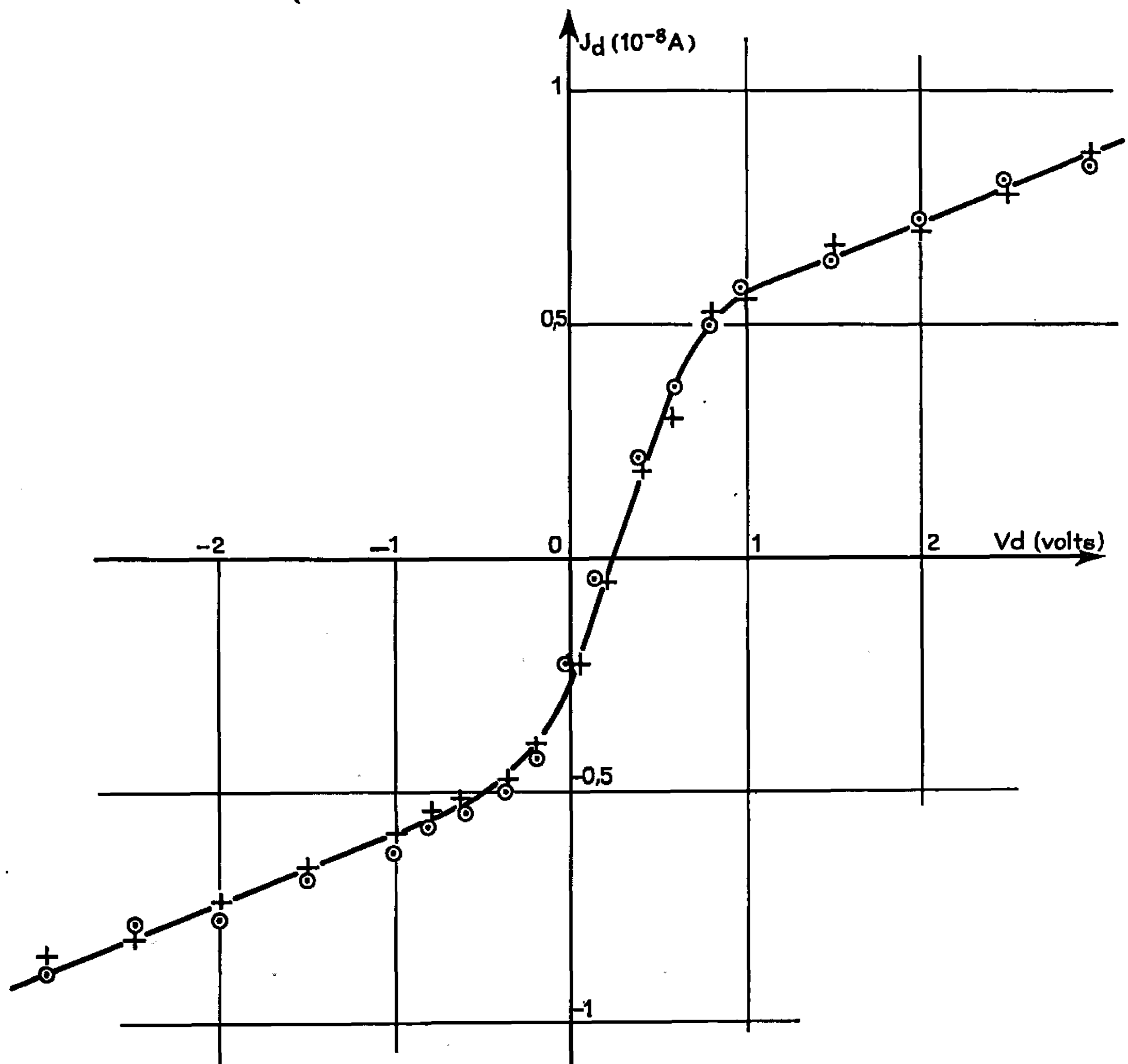


Fig. 1. — Variation de l'intensité  $J_d$  en fonction de  $V_d$  pour  $h = 20$  mm et  $r = 0,92$ .

Les valeurs de  $\sigma$  ainsi mesurées ont été comparées aux valeurs calculées à l'aide de l'expression de Chapman et Cowling <sup>(3)</sup> établie pour un gaz faiblement ionisé à la température  $T$  :

$$(3) \quad \sigma = \frac{3,85 \cdot 10^{-10} \alpha}{T^{\frac{1}{2}} Q} \quad (\text{mho/cm})$$

dans laquelle  $\alpha$  est le degré d'ionisation et  $Q$  la valeur moyenne des sections de collisions des électrons avec les particules neutres.



Les calculs ont été effectués pour différentes richesses, avec  $T$  égale d'une part à la température théorique  $T_{th}$  de combustion isobare et d'autre part à la température  $T_m$  mesurée dans la plan  $h = 20$  mm au moyen d'un pyromètre optique (MT 4 licence O. N. E. R. A.). Dans les deux cas  $\alpha$  a

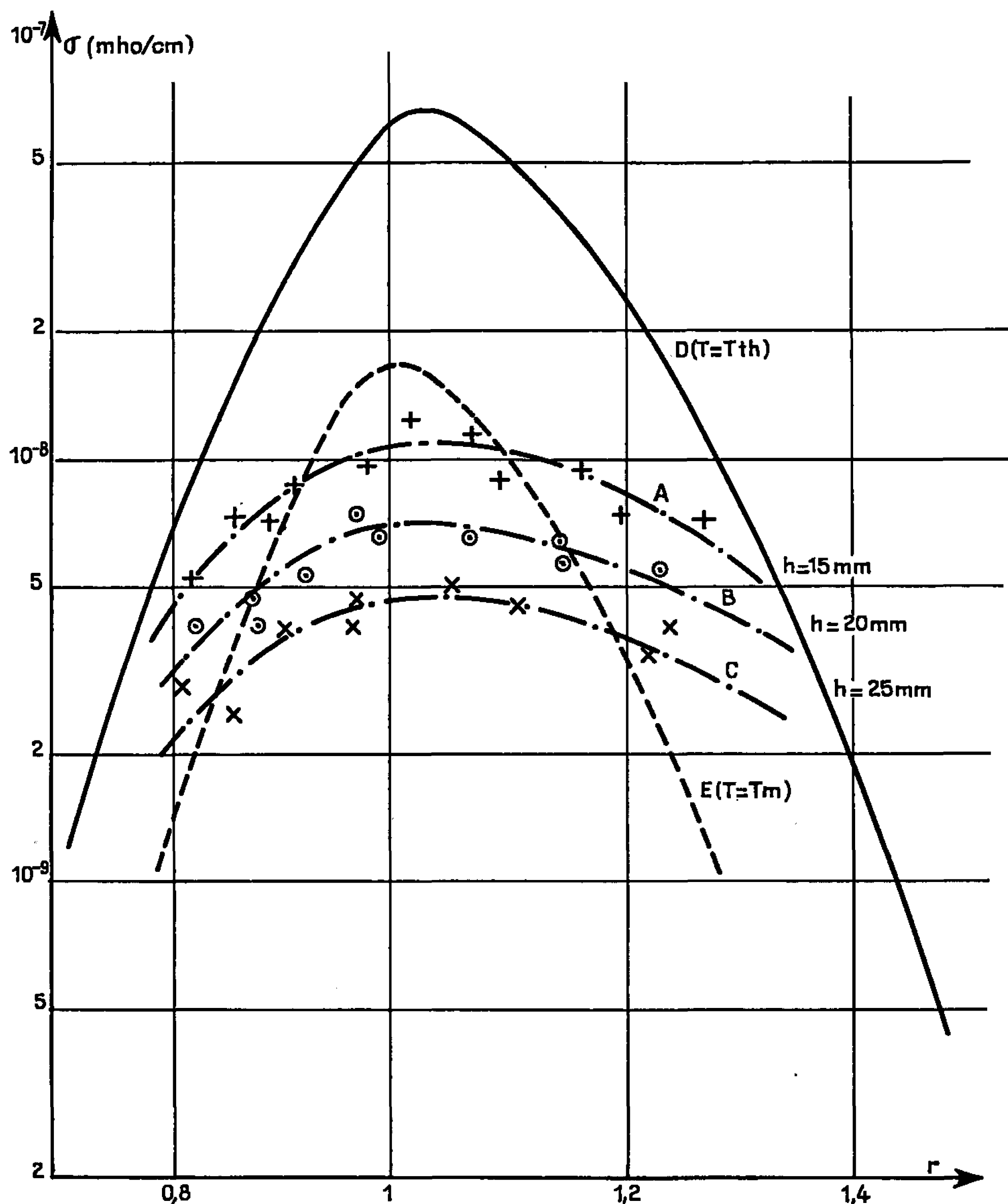


Fig. 2. — Conductivité électrique  $\sigma$  du mélange propane/air en fonction de la richesse  $r$ .

(A, B, C) —  $\left\{ \begin{array}{c} + \\ \odot \\ \times \end{array} \right\}$  points expérimentaux ( $h$ , distance des sondes au bord supérieur du brûleur);

(D) — — — — — en adoptant la température calculée de combustion isobare;

(E) - - - - - en adoptant la température mesurée ( $h = 20$  mm).

été évalué en supposant les constituants des gaz brûlés en équilibre thermodynamique et en utilisant les données thermodynamiques de (<sup>4</sup>). Pour le calcul de  $Q = \sum n_j Q_j$  ( $n_j$  étant le titre molaire du composant  $j$  calculé



en même temps que  $\alpha$ ), nous avons admis les valeurs des sections de collisions électrons-particules neutres données par Bincer (<sup>5</sup>).

La comparaison des résultats de ces calculs résumés par les courbes  $D(T = T_{th})$  et  $E(T = T_m)$  de la figure 2 avec ceux des mesures (courbes A, B et C) fait apparaître un accord qui peut être considéré comme satisfaisant (<sup>7</sup>) étant données la technique de mesure de  $\sigma$  et les hypothèses admises pour les calculs.

*Remarques.* — *a.* Parmi les divers équilibres d'ionisation pris en considération pour le calcul de  $\sigma$  celui de  $NO \rightleftharpoons NO^+ + e$  s'est révélé être déterminant.

*b.* Contrairement à ce que laisse prévoir la relation (1), certaines des caractéristiques obtenues ne passent pas par l'origine (*fig. 1*). Pour  $J_d = 0$  la différence de potentiel entre les sondes peut atteindre 0,2 V. Elle peut être expliquée par une différence des températures des deux sondes, entraînant une inégalité des barrières de potentiel [effet Klein (<sup>6</sup>)] dont il n'est pas tenu compte dans la théorie des sondes de Langmuir.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) L. B. LOEB, *Basic processes of gaseous electronics*, University of California Press, Berkeley, 1961.

(<sup>2</sup>) J. ROUX, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle*, Faculté des Sciences, Poitiers, juin 1965.

(<sup>3</sup>) S. CHAPMAN et T. G. COWLING, *The mathematical theory of non uniform gases*, 2<sup>e</sup> éd., Cambridge, 1952.

(<sup>4</sup>) F. D. ROSSINI, *Selected values of physical and Thermodynamic Properties of hydrocarbons and related compounds*, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.

(<sup>5</sup>) H. BINCER, *Electron concentration and electrical conductivity of seeded Coal combustion plasmas* (*Inter. Sympo. on M. H. D. Power Generation*, Paris, 1964).

(<sup>6</sup>) S. KLEIN et P. KRAUS, *Sur un dispositif de conversion en électricité de l'énergie ionisante issue d'un réacteur nucléaire* (6th A. G. A. R. D. Combustion and Propulsion Colloquium, Cannes, mars 1964).

(<sup>7</sup>) Sauf pour les mélanges très riches et les mélanges très pauvres.

(Laboratoires d'Énergétique et Thermique, Faculté des Sciences  
et E. N. S. M. A.,  
rue Guillaume-VII, Poitiers, Vienne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention du molybdite de sodium.*Note (\*) de M. **PHILIPPE-HENRI HUBERT**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons obtenu le molybdite de sodium  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$  soit par réaction du bioxyde  $\text{MoO}_2$  sur  $\text{Na}_2\text{O}$  ou sur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $800^\circ\text{C}$  sous vide secondaire, soit par réduction du molybdate  $3\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  par l'hydrogène. Les molybdites de potassium, de rubidium et de césium n'ont pu par contre être obtenus selon l'un ou l'autre des procédés.

Dans la ligne de nos publications précédentes <sup>(1)</sup> sur les molybdites alcalins et lanthanidiques, nous donnerons, dans la présente Note, nos derniers résultats sur l'obtention d'un molybdite de sodium, soit par action directe des oxydes, soit par réduction du molybdate.

1. *Réaction du bioxyde de molybdène sur l'oxyde ou le carbonate de sodium.*

— On a chauffé, sous vide secondaire, à  $800^\circ\text{C}$ , pendant quelques minutes, un mélange finement broyé et bien intime de l'oxyde  $\text{MoO}_2$  avec, soit le carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , soit l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  (à 99,5 % environ) dans diverses proportions. Lorsqu'on engage des mélanges de composition molaire  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{MoO}_2$ , on observe, d'après les spectres X, que le produit de réaction contient du molybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et une autre phase. Si la proportion de bioxyde de molybdène dépasse 2,5 dans le mélange initial, cette phase se retrouve dans le résidu final.

L'analyse des produits de réaction a été effectuée en traitant rapidement à l'eau la poudre broyée pour en extraire le molybdate soluble sans hydrolyser la phase insoluble qu'on a supposé être un molybdite de sodium. Ce dernier constitue environ 65 % du résidu. Il a été analysé en lui faisant d'abord subir une oxydation à l'air pendant 15-20 mn sans dépasser  $700^\circ\text{C}$  (pour éviter de sublimer le molybdate formé). Le gain de poids résultant de cette oxydation, le dosage du molybdène et du sodium dans le molybdate ainsi obtenu conduisait à une formule pour le molybdite oscillant, suivant les essais, entre  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$  et  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$ , c'est-à-dire correspondant à un molybdène dont le degré d'oxydation est légèrement inférieur à 4.

En fait, on peut admettre qu'une dismutation a pu conduire aux produits observés dans la réaction de  $\text{MoO}_2$  sur  $\text{Na}_2\text{O}$  (ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et qu'on peut écrire



2. *Réduction par l'hydrogène des molybdates de sodium.* — Nous avons d'abord soumis à des réductions par l'hydrogène pendant des périodes de l'ordre de 10 mn entre  $700$  et  $800^\circ\text{C}$  les molybdates de compositions  $2,5\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ;  $3\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  et  $3,5\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

Les produits obtenus dans ces conditions contiennent du molybdite  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$  dès  $700^\circ\text{C}$ , à côté des phases  $\text{MoO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  en proportions



dépendant des conditions. Les réductions conduisant aux phases les plus pures sont celles du molybdate  $3\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  qui aboutit à  $750^\circ$  au molybdite  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$  et  $800^\circ$  au molybdite  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$ .

Les distances réticulaires des raies principales du molybdite  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$  sont indiquées dans le tableau I. Le molybdite  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$  donne pratiquement le même spectre.

TABLEAU I.

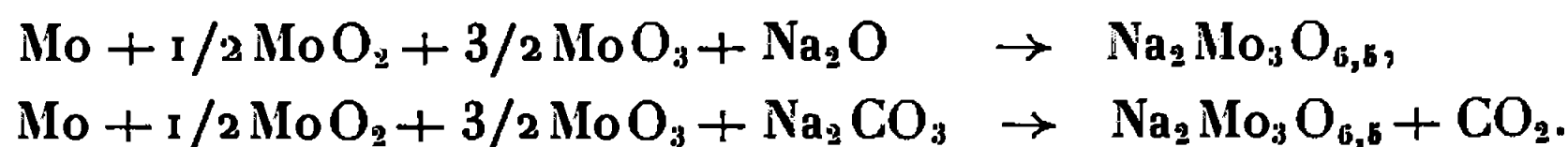
*Distances réticulaires de  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$ .*

$d(\text{\AA})$ .	Intensité relative.	$d(\text{\AA})$ .	Intensité relative.
6,1.....	TF	2,075.....	mF
4,76.....	tf	2,012.....	m
4,35.....	f	1,920.....	tf
3,02.....	mF	1,870.....	tf
2,465.....	m	1,785.....	mf
2,415.....	m	1,696.....	tf
2,37.....	mf	1,654.....	tf
2,18.....	f	1,510.....	mf
		1,45.....	Groupes de raies faibles

De telles opérations sont délicates car le molybdate fond très vite vers  $500^\circ\text{C}$  et le contact devient moins bon avec l'hydrogène; on risque aussi de perdre ce produit par volatilisation au-delà de  $700^\circ\text{C}$  ou par débordement de la nacelle. Il faut alors utiliser de grandes nacelles de platine ne contenant pas plus de 0,5 g de matière. On a, pour éviter ces inconvénients, effectué également, dans le cas du molybdate  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$  des réductions par l'hydrogène en faisant croître la température par palier de  $450^\circ$  jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  sans jamais fondre le produit finement broyé. On obtenait alors, aux basses températures, les phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_2$  qui faisaient place progressivement au molybdite  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$ .

Enfin, une dernière voie s'est révélée intéressante : elle consiste à réduire par l'hydrogène à  $700^\circ\text{C}$  la poudre constituée par le mélange des phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$  résultant du chauffage sous vide secondaire à  $800^\circ$  du mélange  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ou  $\text{Na}_2\text{O}$ ) +  $3\text{MoO}_2$ .

3. *Réduction par le molybdène métallique.* — Nous avons également montré qu'il était possible de mettre à profit le pouvoir réducteur du molybdène métallique lui-même selon les réactions



Mais il est difficile d'obtenir un molybdite pur ainsi car la réduction par le molybdène est très lente et le molybdate a le temps de se sublimer sous vide secondaire à  $800^\circ\text{C}$ .

4. *Remarque sur la stabilité des molybdites alcalins.* — Nous avons vu <sup>(1)</sup> que le molybdite de lithium, chauffé sous vide, commençait seulement



à se décomposer entre 1100 et 1200°C en perdant de la lithine. La stabilité du molybdite de sodium  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$  est plus faible puisque chauffé sous haut vide entre 950 et 1000°C il y a perte de sodium (métallisation des extrémités froides du tube réactionnel) et il apparaît dans le résidu les phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_2$ .

Cette décomposition peut donc vraisemblablement s'écrire



Il est enfin probable que les molybdites des autres alcalins sont encore beaucoup moins stables; nous avons, en effet, essayé de préparer ceux de potassium, de rubidium et de césium (par action des carbonates sur le bioxyde  $\text{MoO}_2$  ou par réduction des molybdates au moyen d'hydrogène à basse température) et tous ces essais se sont soldés par des échecs.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) Philippe HUBERT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2238 et 260, 1965, p. 3677.

(Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences,  
18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône  
et Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences,  
43, boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination polarimétrique des constantes de stabilité des alaninates de cuivre et de zinc.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> MICHELLE M. RAMEL et M. MICHEL R. PÂRIS, présentée par M. Georges Champetier.

En suivant la variation de l'activité optique en fonction du pH de solutions aqueuses de D-alanine et d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ , les auteurs ont déterminé les constantes de stabilité  $\beta_1$  et  $\beta_2$  des chélates formés à 25°C et en milieu de force ionique 0,5 ( $\text{NaClO}_4$ ). Ils ont en outre évalué le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]$  de chacun des complexes. Dans le cas du cuivre :  $\log \beta_1 = 8,21$  et  $[\alpha]_1 = -1^{\circ},615$  pour  $\text{CuL}^+$ ;  $\log \beta_2 = 14,98$  et  $[\alpha]_2 = -1^{\circ},175$  pour  $\text{CuL}_2$ . Dans le cas du zinc :  $\log \beta_1 = 4,86$  et  $[\alpha]_1 = -0^{\circ},330$  pour  $\text{ZnL}^+$ ;  $\log \beta_2 = 8,99$  et  $[\alpha]_2 = -0^{\circ},205$  pour  $\text{ZnL}_2$ .

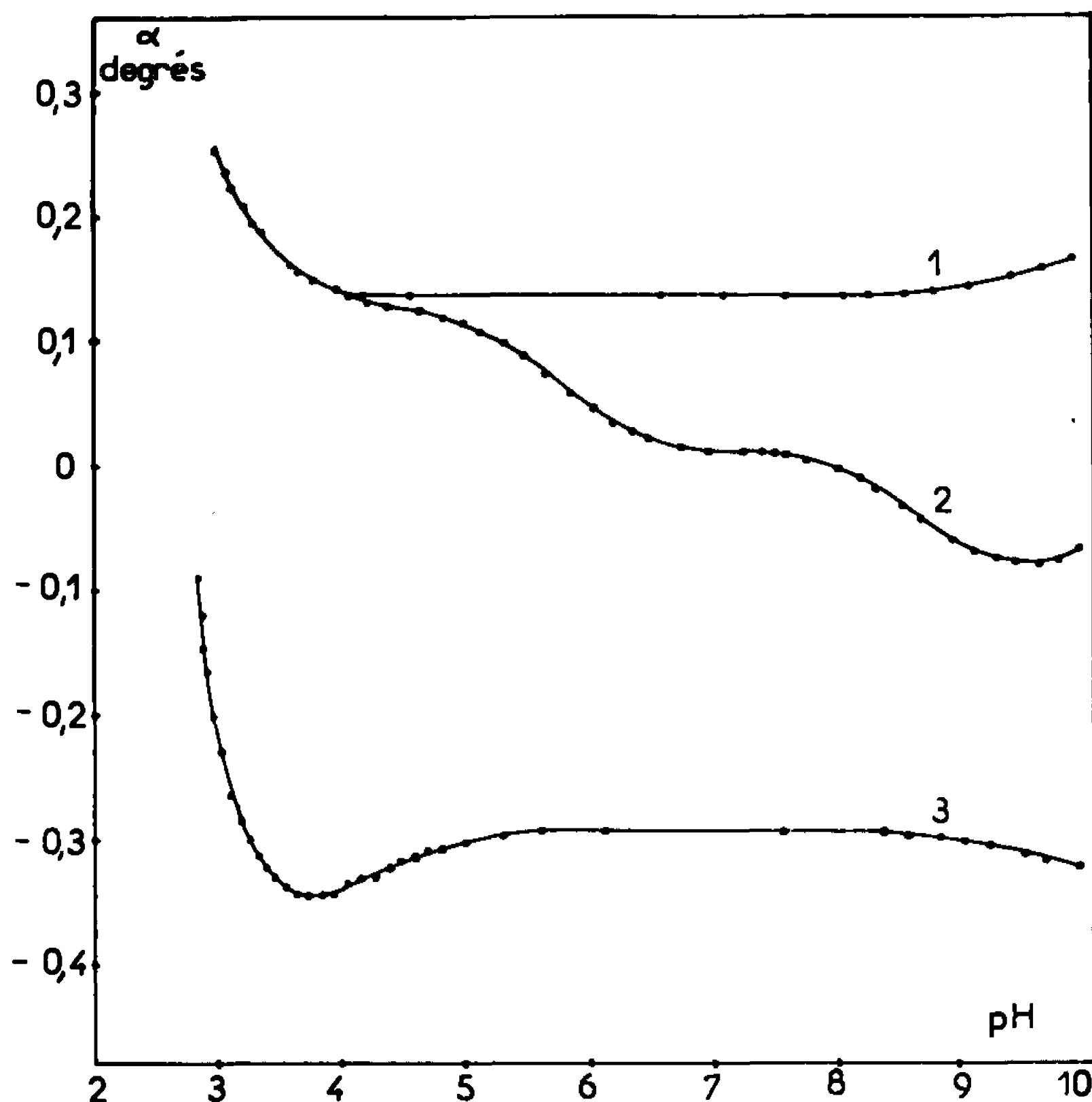
Lorsqu'un coordinat optiquement actif est engagé dans une réaction de complexation avec un ion métallique, le pouvoir rotatoire se trouve modifié. Or, le pouvoir rotatoire spécifique d'une espèce étant une propriété additive, au même titre, par exemple, que son absorbance, on peut s'étonner qu'il n'ait pas suscité, jusqu'à présent, plus d'intérêt pour étudier quantitativement la formation des complexes. E. Darmois <sup>(1)</sup> a mesuré la variation de l'activité optique de l'acide tartrique en fonction de la concentration de différents ions ajoutés et en a déduit quelques conclusions concernant la déformabilité des ions, sans s'intéresser aux complexes formés, ni à leurs constantes de stabilité. Fronaeus <sup>(2)</sup>, le premier, a pensé qu'on pouvait exploiter les données polarimétriques comme les données spectrophotométriques, mais ses expériences se sont limitées à l'étude d'un seul tartrate de cuivre et ne l'ont conduit qu'à une évaluation approximative de la constante. Dans un travail plus récent <sup>(3)</sup>, les auteurs utilisent la variation de l'activité optique pour calculer la constante du complexe unique et peu stable qui se forme dans le système *d*-tartrate-orthotellurate. Nous ne voyons cependant pas, dans ces travaux, se dégager une méthode suffisamment générale qui permette la détermination des constantes de stabilité successives et les pouvoirs rotatoires spécifiques de chaque espèce.

Nous nous proposons, dans la présente Note, de montrer que les mesures conjointes de pouvoir rotatoire et de pH permettent de résoudre ce double problème. Ayant choisi comme exemple l'étude des chélates du cuivre et du zinc avec la D-alanine, nous comparerons les résultats obtenus par cette méthode nouvelle, avec ceux de la classique méthode potentiométrique.

*Mode opératoire.* — Le principe de nos déterminations consiste à mesurer simultanément, au cours d'une neutralisation progressive par la soude, le pH et le pouvoir rotatoire de solutions contenant initialement l'ion métallique, la D-alanine, de l'acide perchlorique et du perchlorate de sodium pour maintenir une force ionique constante de 0,5. Grâce à une



pompe péristaltique, la solution circule d'un récipient thermostaté à 25°C, où plonge l'électrode en verre, à une cellule de 10 cm de longueur, placée dans un polarimètre photoélectrique « Perkin-Elmer M 141 ». Cet appareil, permettant de travailler à plusieurs longueurs d'onde, nous avons choisi celle de 3650 Å à laquelle les complexes et l'agent chélatant considérés présentent leur minimum d'absorption. Les variations du pouvoir rotatoire de la solution en fonction du pH sont représentés par les courbes de la figure. La courbe 1 est relative à la D-alanine seule et les courbes 2 et 3



aux mélanges respectivement de D-alanine-zinc et de D-alanine-cuivre, dans la proportion 5 : 1. Les courbes 2 et 3 montrent que le pouvoir rotatoire de la D-alanine est profondément modifié lorsqu'il y a formation de complexe.

Dans une étude préliminaire basée sur l'application de la méthode potentiométrique de Bjerrum, nous avons démontré l'existence des complexes  $ZnL$  et  $ZnL_2$ , d'une part,  $CuL$  et  $CuL_2$ , d'autre part, et calculé leurs constantes de stabilité, dans les conditions de force ionique et de température précisées plus haut.

*Exploitation des mesures.* — Afin de relier les variations du pouvoir rotatoire spécifique avec la formation de ces alaninates métalliques, nous avons adapté à la polarimétrie la méthode de Yatsimirskii [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] qui avait



permis d'exploiter avec succès <sup>(6)</sup> les mesures spectrophotométriques. Dans les équations de Yatsimirskii, nous remplaçons le coefficient d'absorbance moyen  $\bar{\epsilon}$ , par un pouvoir rotatoire spécifique moyen  $[\bar{\alpha}]$  défini par la relation

$$[\bar{\alpha}] = \frac{\alpha''}{[M]_t \cdot l},$$

$\alpha''$  étant la rotation du complexe seul, que nous obtenons par différence entre le pouvoir rotatoire observé  $\alpha$ , et le pouvoir rotatoire  $\alpha'$  du coordinat libre;

$[M]_t$  est la concentration totale en ion métallique;

$l$  est la longueur de la cuve polarimétrique.

L'équation suivante permet de calculer  $\alpha'$  :

$$\alpha' = \sum_{p=0}^p [\alpha_{H_p L}] [H_p L],$$

$[\alpha_{H_p L}]$  désigne le pouvoir rotatoire spécifique de chaque forme de D-alanine en solution, obtenu par mesure séparée, et  $[H_p L]$  la concentration des différentes formes de D-alanine non complexée, calculées à partir du pH et des constantes d'acidité du coordinat.

Lorsqu'il se forme des complexes successifs  $ML, ML_1, ML_2, \dots, ML_n$ , nous pouvons écrire

$$[\bar{\alpha}] = \sum_{i=1}^{i=n} (\alpha_i - [\bar{\alpha}]) \beta_i [L]^i,$$

avec  $\beta_i$  = constante de stabilité du complexe  $ML_i$  et  $[L]$  = concentration du coordinat libre.

Nous aboutissons donc à une relation tout à fait analogue à celle de Yatsimirskii, relative aux coefficients d'absorbance  $\bar{\epsilon}$  et nous pouvons déterminer les constantes  $\beta_i$  et les pouvoirs rotatoires spécifiques de chaque complexe.

**Résultats.** — Comme le montre le tableau ci-dessous, les résultats obtenus par cette méthode polarimétrique sont en excellent accord avec ceux que donne la méthode potentiométrique, aussi bien dans le cas des alaninates de zinc que dans celui des alaninates de cuivre.

$\mu = 0,5$ (NaClO <sub>4</sub> ).	Méthode polarimétrique.		Méthode potentiométrique.		Pouvoirs rotatoires spécifiques.	
	$\log \beta_1$ .	$\log \beta_2$ .	$\log \beta_1$ .	$\log \beta_2$ .	$[z]_{ML}$ .	$[z]_{ML}$ .
Zinc.....	4,87	8,90	4,86	8,99	—0,330	—0,205
Cuivre.....	8,18	15,04	8,26	14,98	—1,615	—1,175



Des essais en cours, mettant en œuvre d'autres cations et d'autres coordinats optiquement actifs, nous renseigneront sur les possibilités plus générales d'application d'une telle méthode.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) E. DARMOIS, *Ann. Phys.*, 10, 1928, p. 70.

(<sup>2</sup>) S. FRONAEUS, *Thèse*, Lund, 1948, p. 126.

(<sup>3</sup>) J. G. LANESE et B. JASELSKIS, *Anal. Chem.*, 35, (12), 1963, p. 1878-1880.

(<sup>4</sup>) K. B. YATSIMIRSKII et V. P. VASIL'EV, *Instability Constants of Complex Compounds*, Pergamon Press, 1960, p. 47-52.

(<sup>5</sup>) Méthode dont le principe avait déjà été indiqué par Fronaeus (<sup>2</sup>).

(<sup>6</sup>) R. C. MERCIER, M. C. BONNET et M. R. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2926.

(Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon,  
43, boulevard du 11-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les constantes d'ionisation des anilines substituées.*

Note (\*) de M<sup>me</sup> ANNICK DE COUVILLE, présentée par M. Paul Pascal.

Mesure spectrophotométrique des  $pK_a$  de 52 anilines mono ou disubstituées, en solution aqueuse à 1 % d'éthanol.

Dans le cadre d'une étude plus générale sur les relations entre les propriétés physiques des anilines substituées, nous avons jugé nécessaire de reprendre la détermination des  $pK_a$  de ces composés, les résultats fournis par la littérature (*cf.* tableau) étant souvent très divergents.

Les mesures ont été effectuées à 25°C, en solution aqueuse à 1 % d'éthanol, par la méthode spectrophotométrique, dans la région du maximum d'absorption de l'amine (<sup>1</sup>).

Afin de minimiser les erreurs sur les corrections d'activité, nous avons opéré, autant que possible, dans des tampons de force ionique constante (0,02). L'amine est dissoute directement dans le tampon approprié, à la concentration convenable ( $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ ); l'équilibre s'établit alors beaucoup plus rapidement que si l'amine a été préalablement dissoute dans l'eau et on obtient, au bout de 2 h environ, des spectres reproductibles.

Le spectre de l'amine est enregistré en milieu de pH 9,20 (borax de force ionique 0,02), exception faite pour les aminophénols (<sup>1</sup>), afin d'éviter l'ionisation du groupe —OH.

Le spectre de l'ion anilinium est enregistré en général dans HCl 2 N. Cependant, si l'aniline étudiée est une base très faible, il est nécessaire, pour obtenir le spectre de l'ion, d'opérer en milieu fortement chlorhydrique (jusqu'à 5 N). Les solutions tampons habituelles sont alors remplacées par des solutions chlorhydriques (*cf.* tableau).

Les pH étant mesurés à 0,01 près, et les densités optiques à 1 % près, la précision obtenue sur les  $pK_a$  est voisine de  $\pm 0,03$ ; pour les bases très faibles, elle est probablement moins bonne, les corrections d'activité étant incertaines en raison des forces ioniques utilisées.

Les résultats trouvés sont, dans l'ensemble, en excellent accord avec ceux publiés par Biggs et Robinson (<sup>2</sup>). Dans le cas de la bromo-3 aniline, l'équilibre acide-base en solution tampon ne s'établit que très lentement; ce phénomène explique probablement la différence entre les valeurs du  $pK_a$  trouvées par les auteurs cités et par nous-même.

La droite :  $pK_a = 4,58 - 2,89 \sigma$ , proposée par Biggs et Robinson (<sup>2</sup>), représente très correctement la relation de Hammett, appliquée aux



Substituants,	Tampons utilisés.	pK mesuré.	Littérature.
H.....	4,68; 4,83; 4,91	4,63	4,51 à 4,67 (a) 4,60 (b)
F-3.....	3,78; 3,82	3,57	3,39 à 3,67 (a) 3,59 (b)
Cl-3.....	3,72; 3,78; 3,82	3,52	3,33 à 3,67 (a) 3,52 (b)
Br-3.....	3,65; 3,71; 3,74	3,44	3,58 (b); 3,23 (c)
I-3.....	3,71; 3,72; 3,76	3,52	3,61 (b)
CH <sub>3</sub> -3.....	4,44; 4,60; 4,81	4,72	4,66 à 4,81 (a) 4,73 (b)
OH-3.....	4,33; 4,73	4,31	—
OCH <sub>3</sub> -3.....	4,47; 4,72; 4,77	4,23	4,23 (b)
CN-3.....	HCl; pH (2,52; 2,61; 2,64)	2,73	2,75 à 2,81 (a)
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -3.....	3,25; 3,34; 3,46	3,57	3,55 (b)
NO <sub>2</sub> -3.....	{ HCl 2,5 N HCl; pH (2,44; 2,55; 2,73) }	2,45	2,43 à 2,60 (a) 2,46 (b)
F-4.....	4,63; 4,70; 4,91	4,61	4,65 (b)
Cl-4.....	3,77; 3,80; 3,89	3,95	3,98 (b)
Br-4.....	3,78; 3,81; 3,93	3,86	3,86 (b)
I-4.....	3,73; 3,76; 3,77	3,77	3,78 (b)
CH <sub>3</sub> -4.....	4,44; 4,52; 4,61	5,08	5,08 (b)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4.....	4,61; 4,84; 4,91	5,00	—
OH-4.....	5,38; 5,42; 5,54	5,48	5,31 (b)
OCH <sub>3</sub> -4.....	4,69; 4,96; 5,31	5,36	5,34 (b)
CN-4.....	HCl { 0,017 N 0,025 N 0,047 N }	1,71	1,75 (d)
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -4.....	HCl; pH (2,46; 2,56; 2,76)	2,49	—
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4.....	HCl; pH (2,55; 2,69; 2,71)	2,52	—
NO <sub>2</sub> -4.....	{ HCl 3 N HCl { 0,05 N 0,073 N 0,094 N }	0,96	1,00 (b)
di-Cl-3.4.....	HCl; pH (2,52; 2,63; 2,82)	3,00	2,96 (c)
Cl-3; F-4.....	3,50; 4,32	3,66	—
CH <sub>3</sub> -3; Br-4.....	3,97; 4,43; 4,72	4,05	—
CH <sub>3</sub> -3; CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -4...	{ HCl 5 N HCl; pH (2,45; 2,67; 2,91) }	2,73	—
NO <sub>2</sub> -3; F-4.....	HCl; pH (2,58; 2,65; 2,76)	2,44	—
di-Cl-3.5.....	HCl; pH (2,40; 2,50; 2,63)	2,42	2,38 (c)
di-NO <sub>2</sub> -3.5.....	{ HCl 5 N HCl { 0,628 N 0,732 N 0,829 N }	0,23	—
F-2.....	HCl; pH (2,84; 3,03; 3,14)	3,17	3,20 (b)
Cl-2.....	HCl; pH (2,65; 2,70; 2,92)	2,70	2,65 (b); 2,71 (d)
Br-2.....	HCl; pH (2,47; 2,63; 2,80)	2,61	2,53 (b); 2,60 (f)
I-2.....	{ HCl 5 N HCl; pH (2,58; 2,68; 2,88) }	2,61	2,60 (b)
CH <sub>3</sub> -2.....	4,42; 4,52; 4,61	4,46	4,45 (b)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -2.....	4,47; 4,58; 4,66	4,30	—
OH-2.....	4,66; 4,94; 5,00	4,66	—
OCH <sub>3</sub> -2.....	4,57; 4,83; 4,91	4,48	4,52 (b)



Substituants.	Tampons utilisés.	pK mesuré.	Littérature.
CN-2.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl } 5 \text{ N} \\ \text{HCl } \left\{ \begin{array}{l} 0,149 \text{ N} \\ 0,100 \text{ N} \\ 0,077 \text{ N} \end{array} \right. \end{array} \right\}$	0,77	—
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -2.....	HCl; pH (2,45; 2,49; 2,58)	2,32	—
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -2.....	HCl; pH (2,22; 2,45; 2,63)	2,39	—
NO <sub>2</sub> -2.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl } 5 \text{ N} \\ \text{HCl } \left\{ \begin{array}{l} 0,883 \text{ N} \\ 0,937 \text{ N} \end{array} \right. \end{array} \right\}$	—0,15	—0,26 ( <sup>b</sup> ); —0,05 ( <sup>d</sup> )
di-Cl-2.3.....	HCl; pH (2,08; 2,15; 2,20)	1,71	1,76 ( <sup>c</sup> )
di-Cl-2.4.....	HCl; pH (2,06; 2,12)	2,02	2,03 ( <sup>d</sup> ); 2,01 ( <sup>c</sup> )
di-Br-2.4.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl } \left\{ \begin{array}{l} 0,034 \text{ N} \\ 0,025 \text{ N} \\ 0,016 \text{ N} \end{array} \right. \end{array} \right\}$	1,83	—
di-CH <sub>3</sub> -2.4.....	4,67; 4,76; 5,36	4,85	—
CH <sub>3</sub> -2; Br-4.....	3,47; 4,25	3,71	3,58 ( <sup>c</sup> )
CH <sub>3</sub> -2; NO <sub>2</sub> -4.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl } 5 \text{ N} \\ \text{HCl } \left\{ \begin{array}{l} 0,073 \text{ N} \\ 0,094 \text{ N} \end{array} \right. \end{array} \right\}$	0,92	1,03 ( <sup>c</sup> )
NO <sub>2</sub> -2; Cl-4.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl } 5 \text{ N} \\ \text{HCl } \text{N} \end{array} \right\}$	—0,96	—1,03 ( <sup>e</sup> )
di-Br-2.5.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl } \left\{ \begin{array}{l} 0,026 \text{ N} \\ 0,030 \text{ N} \\ 0,036 \text{ N} \end{array} \right. \end{array} \right\}$	1,44	—
OCH <sub>3</sub> -2; Cl-5.....	3,54; 4,30	3,56	—
di-CH <sub>3</sub> -2.6.....	4,38; 4,50; 4,70	3,95	4,20 ( <sup>c</sup> )

(<sup>a</sup>) réf. (<sup>2</sup>); (<sup>b</sup>) réf. (<sup>3</sup>); (<sup>c</sup>) réf. (<sup>4</sup>); (<sup>d</sup>) réf. (<sup>5</sup>); (<sup>e</sup>) réf. (<sup>6</sup>); (<sup>f</sup>) réf. (<sup>7</sup>); (<sup>g</sup>) réf. (<sup>8</sup>).

anilines méta ou parasubstituées. Mais les valeurs des  $\sigma$  relatives aux acides benzoïques (<sup>9</sup>) doivent être modifiées pour les substituants à pouvoir mésomère important suivants :

$$\begin{aligned}
 p\text{-F} : \sigma_p &= -0,02 [0,06 \text{ (<sup>9</sup>)}; -0,03 \text{ (<sup>3</sup>)}]; & p\text{-I} : \sigma_p &= 0,28 [0,18 \text{ (<sup>9</sup>)}]; \\
 p\text{-OH} : \sigma_p &= -0,32 [-0,37 \text{ (<sup>9</sup>)}]; & p\text{-CN} : \sigma_p &= 0,99 [0,66 \text{ (<sup>9</sup>)}; 0,98 \text{ (<sup>3</sup>)}]; \\
 p\text{-CO}_2\text{CH}_3 \text{ ou } p\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 : \sigma_p &= 0,71 [0,45 \text{ (<sup>9</sup>)}; \bar{\sigma} = 0,68 \text{ (<sup>10</sup>)}]; \\
 p\text{-NO}_2 : \sigma_p &= 1,26 [0,78 \text{ (<sup>9</sup>)}; 1,24 \text{ (<sup>3</sup>)}]; & m\text{-CN} : \sigma_m &= 0,64 [0,56 \text{ (<sup>9</sup>)}; 0,61 \text{ (<sup>3</sup>)}].
 \end{aligned}$$

Sous cette réserve, les effets des substituants 3-4 ou 3-5 sur les pK<sub>a</sub> des anilines disubstituées peuvent être considérés comme additifs. Cependant, cette additivité n'est pas respectée pour la dinitro-3.5 aniline, dans laquelle les deux substituants —NO<sub>2</sub> s'influencent sans doute mutuellement.

De même, les effets de deux substituants 2-3, 2-4 et 2-5 (mais non 2-6) sont additifs, aux erreurs d'expérience près, pour les substituants envisagés.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) A. DE COURVILLE et L. KÉRISIT, *Comptes rendus*, 262, 1966, p. 362.



- (<sup>2</sup>) A. BRYSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4862.
- (<sup>3</sup>) A. I. BIGGS et R. A. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 388.
- (<sup>4</sup>) M. GILLOIS et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 112.
- (<sup>5</sup>) K. B. WHETSEL, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 614.
- (<sup>6</sup>) R. A. ROBINSON, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, sect. A, 68 A, 1964, p. 159.
- (<sup>7</sup>) A. R. LAWRENCE et L. N. FERGUSON, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 1220.
- (<sup>8</sup>) B. TORCK, M. HELLIN et F. COUSSEMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1657.
- (<sup>9</sup>) D. H. Mc DANIEL et H. C. BROWN, *J. org. Chem.*, 23, 1959, p. 420.
- (<sup>10</sup>) C. N. R. RAO, *J. Sc. Industr. Res. India*, A 20 I, 1961, p. 24.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



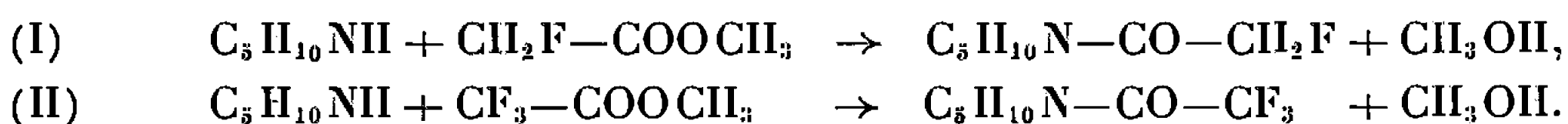
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés d'amides fluorés dérivant de composés hétérocycliques azotés saturés.* Note (\*) de M<sup>lles</sup> **JACQUELINE CAMY-PALOU**, **JOSETTE PARROT** et M. **MARCEL PATY**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour compléter la série des amides halogénés que nous avons déjà décrits, nous avons préparé les amides mono- et trifluoroacétiques de la pipéridine, des trois pipécolines, de la pyrrolidine et de la pipérazine. Les amides monofluorés présentent, dans leurs propriétés chimiques et dans leurs spectres d'absorption infrarouge, des particularités qui les distinguent nettement des composés chlorés et bromés de même structure.

Dans plusieurs publications antérieures [(<sup>1</sup>) à (<sup>8</sup>)], nous avons indiqué les procédés d'obtention et les principales propriétés d'amides dérivant de la pipéridine, des trois pipécolines et de la pyrrolidine, et correspondant aux acides chloro- et bromoacétiques.

Pour compléter cette série d'amides halogénés, nous avons essayé de préparer ceux correspondant aux acides fluoroacétiques. Nous présentons ici les amides mono- et trifluoroacétiques dérivant de la pipéridine et des trois pipécolines, ainsi que de la pyrrolidine et de la pipérazine.

*Préparations.* — En présence d'une base hétérocyclique, l'halogène d'un fluoroacétate de méthyle est pratiquement inactif en comparaison de la fonction ester; ceci est dû à la grande solidité de la liaison C—F et à la stabilité du groupement —CF<sub>3</sub> supérieure à celle des radicaux —CCl<sub>3</sub> et —CBr<sub>3</sub>; et il se forme uniquement l'amide N-substitué. C'est ainsi que, avec la pipéridine et les esters mono- et trifluoroacétiques en quantités équimoléculaires, les réactions (I) et (II) se produisent seules :



Pour préparer les amides fluorés, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser les halogénures d'acides, et la principale difficulté réside dans la préparation des esters.

Le trifluoroacétate de méthyle s'obtient facilement en estérifiant, par la méthode à l'azéotrope ternaire, l'acide trifluoroacétique, produit commercial d'un prix abordable. Par contre, l'acide monofluoroacétique est d'un prix beaucoup plus élevé, et nous avons préféré préparer son ester méthylique par échange entre le fluorure de potassium et le monochloroacétate de méthyle, chauffés au-dessus de 200°, comme l'ont indiqué Gryskiewicz et coll. (<sup>9</sup>).

Nous ne nous sommes pas encore occupés du difluoroacétate de méthyle, en raison du prix très élevé de l'acide et de ce que l'échange des deux atomes d'halogène d'un dihalogénoacétate avec le fluor ne se fait qu'à haute température et avec un rendement très faible.



*Action des esters sur les bases hétérocycliques.* — L'effet thermique de l'action d'une fonction ester sur une amine secondaire est faible, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de diluer par un solvant. La réaction est assez rapide et, au bout de deux à trois jours, elle est terminée. Le mélange est alors distillé sous pression réduite.

Dans le tableau I nous donnons les principales constantes des amides ainsi obtenus, ainsi que leurs réfractions moléculaires. Ils sont plus solubles dans l'eau que les corps chlorés et bromés de mêmes structures.

TABLEAU I.

*Propriétés physiques d'amides fluorés dérivant de composés hétérocycliques azolés saturés.*

Amides.	É (°C/mmHg).	$n_D^{20}$ .	$d_4^{20}$ .	R. M.		PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> , B [F(°C)].
				calc.	tr.	
N-monofluoroacétylpipéridine . . . . .	125/20	1,472 3	1,116	36,14	36,40	199
N-monofluoroacétyl- $\alpha$ -pipécoline . . . . .	(obtenue mélangée à l' $\alpha$ -pipécolino N-acétate de méthyle) —					
N-monofluoroacétyl- $\beta$ -pipécoline . . . . .	135/35	1,470 6	1,089	40,76	40,78	207
N-monofluoroacétyl- $\gamma$ -pipécoline . . . . .	131/20	1,468 0	1,082	40,76	40,85	217
N-monofluoroacétylpyrrolidine . . . . .	95/2	Solide	F 29°C	—	—	(déc. $\geq$ 200°C)
N-monofluoroacétylpipérazine . . . . .	Solide	F 162-163°C	—	—	—	247
N-trifluoroacétylpipéridine . . . . .	81/15	1,417 0	1,232	35,84	36,83	150 (déc.)
N-trifluoroacétyl- $\alpha$ -pipécoline . . . . .	97/3	1,419 8	1,204	40,46	40,96	Ne se fait pas
N-trifluoroacétyl- $\beta$ -pipécoline . . . . .	103/2,5	1,414 0	1,188	40,46	41,01	220
N-trifluoroacétyl- $\gamma$ -pipécoline . . . . .	106/2,5	1,416 7	1,179	40,46	41,55	230
N-trifluoroacétylpyrrolidine . . . . .	96/2,5	1,407 2	1,286	31,22	32,71	198
N-trifluoroacétylpipérazine . . . . .	82/2,5	1,436 8	1,343	35,16	35,49	245 (déc.)

Tous ces amides sont des composés nouveaux. Leur constitution a été vérifiée par leur analyse élémentaire et par les propriétés suivantes :

PROPRIÉTÉS DES AMIDES FLUORÉS. — 1. *Obtention de chloroplatinates.* — Contrairement aux amides halogénés que nous avons décrits précédemment, presque tous les amides fluorés donnent facilement des chloroplatinates; mais ceux-ci sont des sels acides, PtCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, B, et non des sels neutres, PtCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2B, comme pour la plupart des composés azotés. Un dosage de platine a permis de déterminer une valeur approchée de leur masse moléculaire.

2. *Spectres d'absorption infrarouge.* — Leurs spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre « Unicam S. P. 200 », à prisme de NaCl, les composés étant en solution dans CCl<sub>4</sub>. Ils présentent une ou deux bandes d'absorption intense entre 1650 et 1700 cm<sup>-1</sup>, région des fréquences  $\nu_{C=O}$  des amides.

Comme le montre le tableau II, les amides monofluorés donnent deux bandes C=O, à l'exception du monoamide de la pipérazine, et la bande de fréquence la plus basse est la plus intense. Au contraire, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment [(6), (8)], les amides monochlorés et monobromés donnent une seule bande C=O. Les amides trifluorés donnent, eux aussi, une seule bande C=O tout à fait normale.



TABLEAU II.

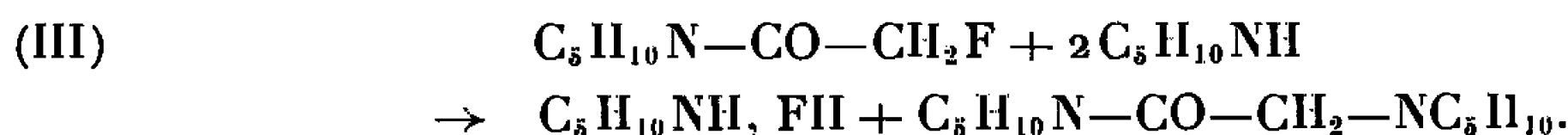
*Fréquences  $\nu_{C=O}$  (cm<sup>-1</sup>) des amides fluorés.*

<i>Amides monofluorés.</i>		<i>Amides trifluorés.</i>	
N-monofluoroacétylpipéridine.....	1670-1690	N-trifluoroacétylpipéridine.....	1700
N-monofluoroacétyl- $\alpha$ -pipécoline...	1660-1680	N-trifluoroacétyl- $\alpha$ -pipécoline...	1700
N-monofluoroacétyl- $\beta$ -pipécoline...	1665-1685	N-trifluoroacétyl- $\beta$ -pipécoline...	1700
N-monofluoroacétyl- $\gamma$ -pipécoline...	1665-1685	N-trifluoroacétyl- $\gamma$ -pipécoline...	1700
N-monofluoroacétylpyrrolidine....	1660-1675	N-trifluoroacétylpyrrolidine....	1700
N-monofluoroacétylpipérazine.....	1660	N-trifluoroacétylpipérazine.....	1700

Il faut noter que les fréquences sont nettement plus élevées que celles des amides chlorés et bromés.

3. *Stabilité thermique.* — Vis-à-vis de la chaleur, les amides fluorés sont très stables : ils distillent facilement et, en chromatographie en phase gazeuse, ils donnent des pics très aigus et presque parfaits.

4. *Réactivité du fluor.* — Dans les amides trifluorés, les atomes de fluor sont aussi peu réactifs que dans le trifluoroacétate de méthyle. Par contre, tandis que le fluor du monofluoroacétate de méthyle est inactif, l'halogène des amides monofluorés est doué d'une grande mobilité et l'amide peut réagir très rapidement avec un nouvel hétérocycle azoté saturé pour donner un amide non halogéné à deux hétérocycles. Ainsi, dans le cas de la pipéridine et de la N-monofluoroacétylpipéridine :



Nous avons déjà obtenu ce dernier type de composé comme produit de l'action de la pipéridine sur la monochloroacétylpipéridine, et comme sous-produit de l'action de la pipéridine sur le monochloroacétate de méthyle (<sup>10</sup>). Dans ce dernier cas, la réaction principale est



mais la fonction ester intervient également de façon non négligeable pour donner l'amide monochloré qui réagit ensuite très rapidement sur une nouvelle molécule de pipéridine.

Dans le cas du monofluoroacétate de méthyle, en mettant celui-ci en présence de la quantité de pipéridine correspondant à la formation du pipéridino-N-acétate de méthyle, nous n'avons pas obtenu ce dernier, mais uniquement la N-(pipéridino-N'-acétyl) pipéridine.

*En résumé,* les amides fluorés que nous venons de décrire, et principalement les monofluorés, présentent certaines particularités qui les distinguent nettement des composés chlorés et bromés de même structure et dont nous essayons de trouver l'explication.

Au point de vue physiologique, ils doivent présenter des propriétés encore plus intéressantes, du fait de la présence, dans une même molécule,



d'un noyau hétérocyclique et d'atomes de fluor : ceux-ci, on le sait, donnent aux composés qui les possèdent séparément des propriétés pharmacologiques importantes.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) M<sup>me</sup> Y. URSY et M. PATY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3812.

(<sup>2</sup>) M<sup>lle</sup> J. PARROT et M. PATY, *Comptes rendus*, 256, 1953, p. 2413.

(<sup>3</sup>) M<sup>me</sup> J. HERVIEU, M<sup>lle</sup> J. PARROT et M. PATY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2300.

(<sup>4</sup>) M<sup>lle</sup> J. PARROT et M. PATY, *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, mars 1964, p. 143.

(<sup>5</sup>) M<sup>lle</sup> J. PARROT et M. PATY, *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, mars 1964, p. 149.

(<sup>6</sup>) M<sup>lle</sup> J. PARROT, M<sup>mes</sup> J. HERVIEU et Y. URSY et M. PATY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1964, p. 1063.

(<sup>7</sup>) M<sup>lles</sup> G. SIBRAC et J. PARROT et M. PATY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1964, p. 1715.

(<sup>8</sup>) M<sup>lles</sup> J. CAMY-PALOU et J. PARROT et M. PATY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4439; et *Journées internationales de la Séparation immédiate et la Chromatographie*, Athènes, septembre 1965.

(<sup>9</sup>) E. GRYSKIEWICZ, TROCHIMOWSKI, A. SPORZYNSKI et J. WNUK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 66, 1947, p. 413.

(<sup>10</sup>) M<sup>lle</sup> J. PARROT et M. PATY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5898; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1964, p. 2737.

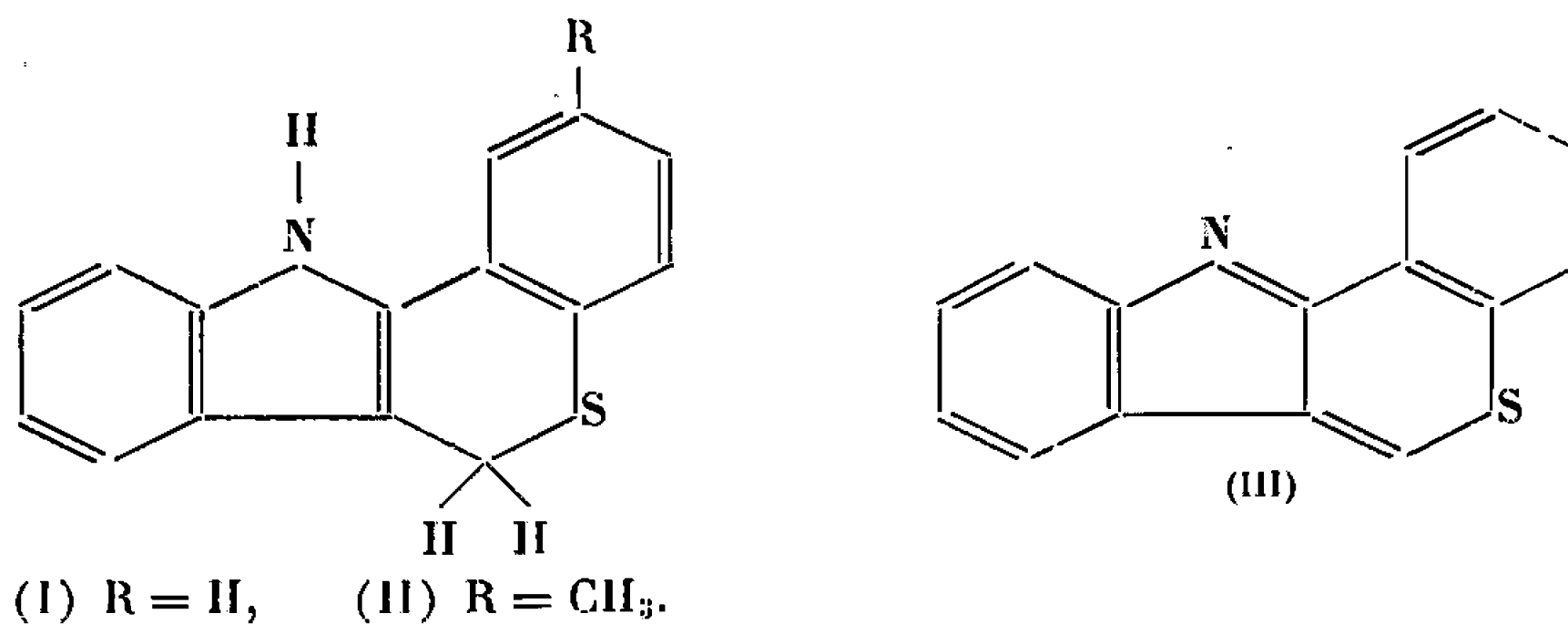
(Faculté des Sciences de Bordeaux, Chimie S. P. C. N.,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et spectres de résonance magnétique nucléaire des dihydro-6.11[1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indoles et de leurs analogues oxygénés.* Note (\*) de MM. NGUYEN P. BUI-Hoï, VITO BELLAVITA, GIULIANO GRANDOLINI, ADOLFO RICCI et PIERRE JACQUIGNON, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire montrent que les dihydro-6.11[1] benzopyrano-[4.3-*b*] indoles et dihydro-6.11[1] benzothiopyrano [4.3-*b*] indoles possèdent la structure indole normale en milieu neutre, et la structure indolénine en milieu acide trifluoroacétique. Ces résultats suggèrent un mécanisme pour la déshydrogénation, facile, des dihydro-6.11[1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indoles en pseudoazulènes.

Dans une Note récente (<sup>1</sup>), on a souligné l'intérêt que présentent les composés hétérocycliques à la fois soufrés et azotés appartenant au groupe du dihydro-6.11[1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indole (I), tant sur le plan de la Chimie théorique que sur celui de la Biologie. En effet, outre le fait que les substances de type (I) sont des analogues des benzo-[*a*] carbazoles dont plusieurs termes sont doués d'activité cancérogène (<sup>2</sup>), ces dihydro-6.11[1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indoles possèdent la propriété de se déshydrogéner facilement [parfois par simple chauffage sur un bloc Maquenne (<sup>3</sup>), comme dans le cas du dérivé benzo-9.10 du composé (I)], fournissant ainsi des [1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indoles [tels que le composé (III)], lesquels sont  $\pi$ -isoélectroniques avec les dibenzo-[2.3-7.8] azulènes.

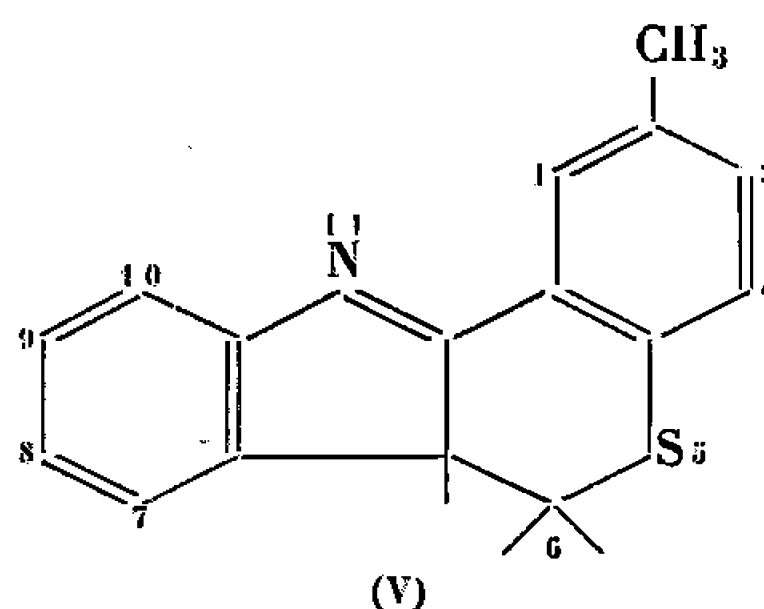
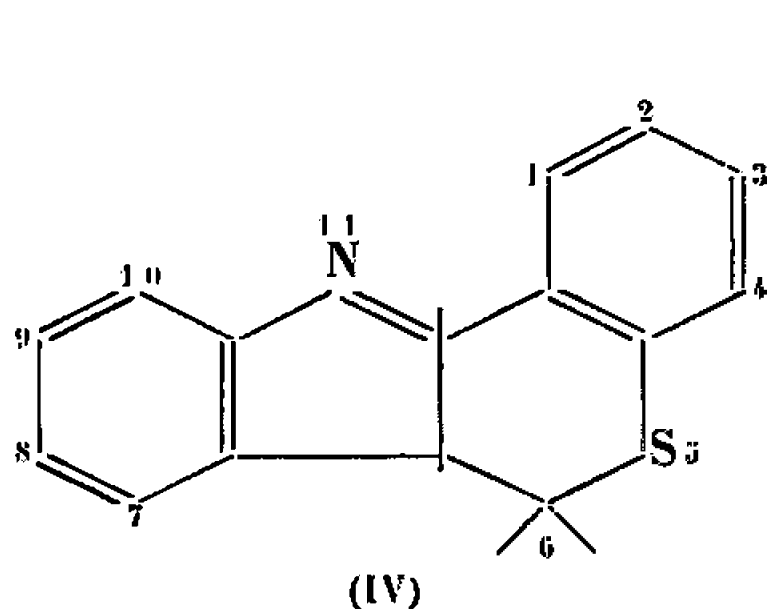


Disposant de plusieurs composés de la série des dihydro-6.11[1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indoles et dont la synthèse est décrite ailleurs [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)], il nous a semblé intéressant d'en étudier la structure moléculaire et les possibilités de tautomérisation, en faisant appel à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Nous avons tout d'abord examiné le comportement du *dihydro-6.11[1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indole* (I), d'une part, en solution dans un *solvant neutre* (le deutérochloroforme) et, d'autre part, dans un *solvant de forte acidité* qui est l'acide trifluoroacétique; les spectres ont été déterminés au moyen d'un appareil « Varian A-60 », à 60 MHz et à la température ordinaire.



Dans le *deutérochloroforme*, le spectre est constitué de la manière suivante : *a.* déplacement chimique à  $4,2 \cdot 10^{-6}$  correspondant aux deux protons du groupement  $-\text{S}-\text{CH}_2-$ ; *b.* signal à  $8,15 \cdot 10^{-6}$ , correspondant au proton du groupement  $-\text{NH}-$ ; *c.* enfin, entre 7 et  $7,6 \cdot 10^{-6}$ , on trouve le massif correspondant aux 8 protons aromatiques. Dans l'*acide trifluoroacétique*, on constate, par contre, la *disparition du groupement*  $-\text{NH}-$  et l'*apparition d'un système ABX*. On distingue nettement les protons suivants : *a.* trois protons correspondant à un enchaînement  $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}<$  (les deux protons du méthylène  $-\text{CH}_2-$  à  $3,4-3,8 \cdot 10^{-6}$ , et celui du groupement  $-\text{CH}<$  à  $4,75-5,08 \cdot 10^{-6}$ ); *b.* sept protons aromatiques correspondant aux sommets 2, 3, 4, 7, 8, 9 et 10, entre  $7,25$  et  $7,91 \cdot 10^{-6}$ ; *c.* un proton aromatique, correspondant au sommet 1, et situé à  $8,15-8,4 \cdot 10^{-6}$ . Ces résultats montrent indubitablement qu'en solution dans l'acide trifluoro-



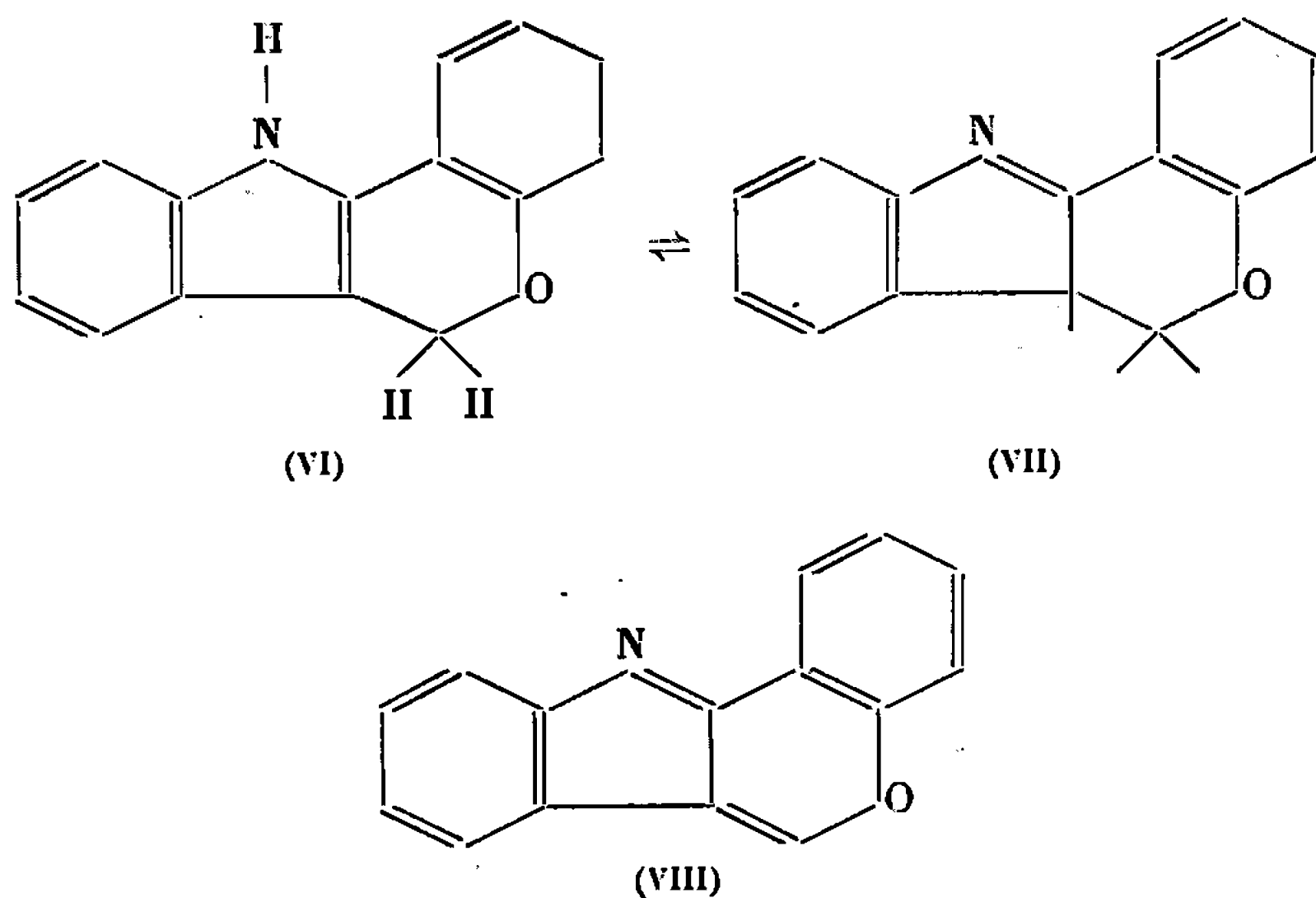
acétique, le composé (I) prend la structure *indolénine* (IV), isomère de la structure indole (I) qu'on détecte en milieu deutérochloroforme.

L'étude du comportement, dans des circonstances analogues, du méthyl-2 dihydro-6.11 [1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indole (II) confirme le fait précédemment établi. Dans le *deutérochloroforme*, le spectre présente les éléments suivants : *a.* trois protons appartenant au méthyle, à  $2,25 \cdot 10^{-6}$ ; *b.* les deux protons du groupement  $-\text{S}-\text{CH}_2-$  à  $4,11 \cdot 10^{-6}$  [le déplacement de  $0,09 \cdot 10^{-6}$  par rapport à la structure (I) est dû à l'effet du méthyle]; *c.* le proton du groupement  $-\text{NH}-$ , à  $8,1 \cdot 10^{-6}$ ; *d.* et sept protons aromatiques, à  $6,75-7,6 \cdot 10^{-6}$ . Dans l'*acide trifluoroacétique*, au contraire, on observe les éléments suivants : *a.* les trois protons du méthyle à  $2,45 \cdot 10^{-6}$ ; *b.* trois protons non aromatiques, caractéristiques de l'enchaînement  $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}<$  (les deux protons méthyléniques à  $3,35-3,8 \cdot 10^{-6}$  et celui du groupe  $-\text{CH}<$  à  $4,65-5,12 \cdot 10^{-6}$ ); *c.* sept protons aromatiques (ceux en position 3 et 4 à  $7,53 \cdot 10^{-6}$ , celui en position 1 à  $8,05 \cdot 10^{-6}$  et les quatre en position 7, 8, 9 et 10, à  $7,73 \cdot 10^{-6}$ ). Ces données montrent, qu'en solution dans le deutérochloroforme, on a la structure *normale* (II) et que, dans l'acide trifluoracétique, on a la structure *indolénine* (V).



Le fait de l'existence de la tautomérie *indole*  $\rightleftharpoons$  *indolénine* chez les composés (I) et (II) explique la facilité avec laquelle ces corps perdent deux hydrogènes sous l'effet d'oxydants légers tels que l'acide picrique <sup>(1)</sup>, cette élimination d'hydrogène s'effectuant par l'intermédiaire de la structure indolénine, et sur un groupement  $\text{>CH-CH}_2\text{-}$ .

Il était intéressant de comparer le comportement des dihydro-6.11 [1] benzothiopyrano-[4.3-*b*] indoles, ainsi bien établi, à celui des dihydro-6.11 [1] benzopyrano-[4.3-*b*] indoles qui en sont les analogues oxygénés. Nous avons ainsi été amenés à étudier le dihydro-6.11 [1] benzopyrano-[4.3-*b*] indole (IV) lui-même, composé récemment synthétisé par Kucheroва et Zagorevskii <sup>(5)</sup>. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de ce composé a été déterminé, comme dans les deux autres cas, à la fois dans le deutérochloroforme et dans l'acide trifluoroacétique (dans toutes ces mesures, on a utilisé, comme référence interne, le tétraméthylsilane). Dans le deutérochloroforme, le spectre comprend les éléments suivants : *a.* à  $5,6 \cdot 10^{-6}$ , deux protons correspondant au groupement  $\text{-O-CH}_2\text{-}$ ; *b.* à  $8,1 \cdot 10^{-6}$ , le proton du groupement  $\text{-NH-}$ ; *c.* huit protons aromatiques, entre  $6,65$  et  $7,55 \cdot 10^{-6}$ . Dans l'acide trifluoroacétique, au contraire, on observe ici également la disparition du  $\text{-NH-}$  et l'apparition d'un système ABX. Les deux protons du  $\text{-CH}_2\text{-}$  apparaissent à  $4,75\text{-}5,6 \cdot 10^{-6}$  et celui du groupement  $\text{-CH<}$  à  $4,15\text{-}4,7 \cdot 10^{-6}$ , l'ensemble caractérisant l'enchaînement  $\text{-O-CH}_2\text{-CH<}$  de la *structure indolénine* (VII), et les huit protons aromatiques étant reconnaissables entre  $7,1$  et  $8,15 \cdot 10^{-6}$ . Ainsi, dans le cas du dihydro-6.11 [1] benzopyrano-[4.3-*b*] indole (plusieurs composés analogues ont également été examinés, avec des résultats semblables) comme dans celui de son isostère soufré, il existe une tautomérie indole  $\rightleftharpoons$  indolénine, cette dernière forme apparaissant en milieu acide fort. L'existence de la forme indolénine permet de prévoir qu'ici





également, une déshydrogénation (conduisant au pseudoazulène oxygéné correspondant VIII) devrait être possible, quoique moins facile que dans le cas du composé soufré correspondant en raison des différences électroniques entre les hétéroatomes d'oxygène et de soufre : c'est exactement ce qu'ont montré nos expériences, dont les résultats chimiques sont rapportés ailleurs <sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) N. P. BUU-HOÏ, A. CROISY, A. RICCI, P. JACQUIGNON et F. PÉRIN, *Chem. Communications*, 1966 (sous presse).

(<sup>2</sup>) Cf. A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, R. ROYER et F. ZAJDELA, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 635.

(<sup>3</sup>) N. P. BUU-HOÏ, A. RICCI, A. CROISY, P. JACQUIGNON et F. PÉRIN, *J. Chem. Soc.*, 1966 (sous presse).

(<sup>4</sup>) A. K. KIANG et F. G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1909; T. E. YOUNG et P. H. SCOTT, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 3613 (ces auteurs ont étudié également le comportement en spectroscopie de N. M. R. des perchlorates de « thiopyrilium » de certains indoles de ce type).

(<sup>5</sup>) N. F. KUCHEROVA et V. A. ZAGOREVSKII, *Zh. Obsch. Khim.*, 32, 1962, p. 3640.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,  
Gif-sur-Yvette, Essonne  
et Istituto chimica farmaceutica, Università degli Studi,  
Perugia, Italie.*)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation dans un solvant organique de composés d'addition du magnésium avec les hydrocarbures aromatiques*. Note (\*) de MM. MICHEL FONTANILLE et PIERRE SIGWALT, présentée par M. Georges Champetier.

Le magnésium se dissout dans l'hexamétopol en donnant des solutions bleues, et donne aussi dans ce solvant des composés d'addition avec l'anthracène, le pyrène et le diphényl-1.1 éthylène. Les spectres électroniques de ces composés sont voisins de ceux obtenus dans le tétrahydrofurane à partir des métaux alcalins.

L'hexaméthylphosphorotriamide ou hexamétopol (HMPT) est un solvant aprotique de constante diélectrique élevée dont les propriétés solvantes ont été récemment utilisées par Normant et coll. [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] pour dissoudre les métaux alcalins et préparer les ions-radicaux de divers hydrocarbures aromatiques. Nous avons rapproché ces travaux de ceux d'Ivanoff et Markov (<sup>3</sup>) qui ont préparé le naphthalène-magnésium dans l'ammoniac liquide, et de ceux de Sanderson et Utke (<sup>4</sup>) qui ont dissous le calcium dans ce même solvant et l'ont fait réagir avec des hydrocarbures et des dérivés nitrés aromatiques.

Nous avons constaté que le HMPT dissout le magnésium, et qu'il est possible d'obtenir dans ce solvant des solutions de composés d'addition du magnésium avec l'anthracène, le pyrène et le diphényl-1.1 éthylène.

*Mode opératoire.* — Le HMPT commercial est soigneusement fractionné dans une colonne à distillation à bande tournante, sous pression réduite d'azote, et laissé sous vide au contact d'hydruure de calcium pendant plusieurs heures. Le HMPT réagit partiellement, ainsi qu'avec le *n*-butyllithium sur lequel il est ensuite mis en contact, en donnant, en particulier, des méthylamines. Les impuretés réagissent soit, avec l'hydruure de calcium, soit avec le butyl-lithium, en donnant des composés non distillables; les méthylamines, qui se forment au cours de la purification, sont très volatiles, et elles sont facilement éliminées par distillation sous vide dynamique et condensation des vapeurs lourdes de HMPT dans un piège maintenu à — 15°C. On obtient un produit dont la haute pureté est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.

— Purification du magnésium : malgré sa tension de vapeur extrêmement faible, même à haute température, le magnésium peut être sublimé sous vide poussé et obtenu sous forme de miroirs exempts d'oxyde, donc très réactifs.

— Le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène et le pyrène ont été purifiés par sublimations répétées, sous vide poussé.



— Le diphényl-1,1 éthylène a été préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la benzophénone, car le produit commercial contient une faible quantité de diphényle qui pourrait éventuellement être gênante. La purification est ensuite effectuée par distillations sous vide sur des miroirs de sodium, jusqu'à ce que, toute la benzophénone en excès ayant réagi, on observe la coloration rouge caractéristique des anions du dimère dicarbanionique du diphényléthylène.

Tous les réactifs sont recueillis et conservés sous vide dans des tubes gradués munis de joints fragiles.

Les différents essais ont été réalisés dans des récipients entièrement scellés, sous vide de  $10^{-6}$  mm de mercure, cette méthode permettant d'introduire les différents réactifs, soit par écoulement, soit par distillation sur paroi froide, sans risque d'introduction d'impuretés réactives. Les spectres d'absorption électronique ont été enregistrés en utilisant des cellules parallélépipédiques en quartz, soudées sur les récipients de réaction.

*Dissolution du magnésium dans le HMPT.* — Dans des conditions d'extrême pureté, le HMPT mis au contact d'un miroir de magnésium dissout rapidement une partie de celui-ci en donnant des solutions bleues stables. Le spectre d'absorption électronique présente deux maximums : l'un étroit à 411 m $\mu$ , l'autre plus large vers 650 m $\mu$ .

*Composés d'addition avec les hydrocarbures polycycliques.* — Nous avons réalisé le premier essai en faisant réagir une solution d'anthracène dans le HMPT, avec un miroir de magnésium. Le potentiel de réduction de l'anthracène étant relativement faible, c'est cet hydrocarbure qui offrait le plus de chances de donner une solution d'ions-radicaux aromatiques. En effet, dès la mise en contact de la solution d'anthracène avec le miroir de magnésium, apparaît la coloration bleue caractéristique des solutions d'(anthracène)<sup>-</sup>. Le spectre d'absorption électronique confirme la présence d'ions-radicaux anthracène; les maximums principaux sont situés à 548, 597, 656, 738 et 762 m $\mu$ . Nous n'avons pu obtenir le spectre complet de l'anthracène magnésium, car l'excès d'anthracène toujours présent absorbe fortement au-dessous de 350 m $\mu$ . Il faut noter un déplacement de certains maximums d'absorption (738 m $\mu$  au lieu de 720 m $\mu$  par exemple), par rapport à ceux de l'anthracène-sodium dans le tétrahydrofurane (<sup>5</sup>). Les maximums obtenus ici sont, par contre, très voisins de ceux obtenus avec l'anthracène sodium dans l'hexamétopol (<sup>6</sup>).

En remontant vers des hydrocarbures polycycliques d'électroaffinité plus faible, nous avons ensuite essayé de préparer le pyrène-magnésium. Par réaction de la solution bleue de magnésium sur un excès de pyrène, on observe l'apparition d'une coloration rose et le spectre électronique présente deux maximums situés à 452 et 495 m $\mu$ ; la présence d'un excès



de pyrène ne permet pas de mettre en évidence les maximums existant éventuellement au-dessous de 380 m $\mu$ . Un spectre identique a été attribué par Szwarc au (pyrène)<sup>-</sup> (<sup>7</sup>). Si cette solution est mise au contact du miroir de magnésium, celui-ci est attaqué et la coloration rose disparaît en donnant une solution de couleur brune dont le spectre d'absorption électronique présente l'allure de celui attribué par Szwarc (<sup>8</sup>) à l'ion-radical (pyrène)<sup>-</sup>.

Nous avons aussi tenté de préparer le phénanthrène-magnésium, mais il nous a été impossible de séparer le phénanthrène d'une petite quantité d'anthracène toujours présente dans le phénanthrène commercial et nous n'avons donc obtenu que des solutions contenant de l'anthracène-magnésium qui se forme plus facilement étant donné le potentiel de réduction plus faible de l'anthracène.

Nous avons alors tenté de préparer le naphthalène-magnésium par la même méthode, et n'avons noté l'apparition d'aucune coloration. Ceci semblerait montrer que bien que la constante diélectrique du HMPT soit légèrement supérieure à celle de l'ammoniac liquide, son pouvoir solvatant est moindre. La pureté de la solution de naphthalène ne peut être mise en cause, car l'addition d'anthracène à la solution de naphthalène sur magnésium se traduit immédiatement par l'apparition de la coloration caractéristique de l'ion-radical anthracène, ce qui est confirmé par le spectre d'absorption électronique.

*Action du magnésium sur le diphényl-1.1 éthylène.* — Les concentrations en ions-radicaux que nous avons obtenues demeurent cependant extrêmement faibles, de l'ordre de 10<sup>-4</sup> moles/l, si l'on admet comme valables les valeurs des coefficients d'extinction moléculaires donnés dans la littérature (<sup>9</sup>) pour les ions-radicaux alcalins dans le tétrahydrofuranne. Nous avons alors cherché à déplacer l'équilibre de formation de l'ion-radical; un hydrocarbure particulièrement intéressant pour obtenir ce résultat est le diphényl-1.1 éthylène dont la polymérisation, pour des raisons d'encombrement stérique, ne dépasse pas le stade dimère. En effet, l'ion-radical diphényl-1.1 éthylène conduit, par recombinaison des extrémités radicalaires, au dimère dicarbanionique [(<sup>9</sup>), (<sup>10</sup>)]. D'autre part, son potentiel de réduction relativement bas permettait de penser que le transfert électronique pourrait se produire assez facilement. Cependant, les concentrations en dimères dicarbanioniques du diphényl-1.1 éthylène sont demeurées relativement faibles, même si l'on sépare les carbanions déjà formés et si l'on recycle le diphényléthylène n'ayant pas réagi.

Le spectre d'absorption électronique du dimère dicarbanionique présente un maximum à 498 m $\mu$ , ce qui représente un déplacement de 28 m $\mu$  par rapport au dimère dicarbanionique avec contre-ion sodium dans le tétrahydrofuranne (<sup>9</sup>).



Il semble, d'autre part, que les carbanions formés évoluent à la température ordinaire, ce qui se traduit au cours du temps par un déplacement et un dédoublement du maximum d'absorption initial.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) TH. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3502.

(<sup>2</sup>) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441 et 3446.

(<sup>3</sup>) C. IVANOFF et P. MARKOV, *Naturwis.*, 50, 1963, p. 688.

(<sup>4</sup>) A. R. UTKE et R. T. SANDERSON, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1261.

(<sup>5</sup>) S. N. KHANNA, M. LEVY et M. SZWARC, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 747.

(<sup>6</sup>) S. BOILEAU et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1165.

(<sup>7</sup>) M. LEVY et F. COHEN-BOSIDAN, *Polymer*, 1, 1960, p. 517.

(<sup>8</sup>) D. GILL, J. JAGUR-GRODZINSKY et M. SZWARC, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 1424.

(<sup>9</sup>) G. SPACH, H. MONTEIRO, M. LEVY et M. SZWARC, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 747.

(<sup>10</sup>) N. CHARIFI, *Thèse*, Paris, 1963.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)





## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire à haute résolution du gaz inclus dans une série d'anthracites naturels.* Note (\*) de M<sup>me</sup> SONIA GRADZTAJN et M. JACQUES COXARD, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié le signal de R. M. N. dû aux protons des gaz hydrogénés qui sont adsorbés à l'état naturel, sur divers anthracites. Il existe du gaz adsorbé dans tous les anthracites, en quantité d'autant plus grande que le caractère anthraciteux est plus marqué. On observe parfois deux composantes correspondant à deux gaz ou à deux sites de fixation différents. L'apparition de cette raie est liée au développement de la délocalisation électronique telle qu'on la mesure par le rétrécissement de la résonance paramagnétique électronique.

Des travaux antérieurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] ont montré qu'il est possible d'obtenir par R. M. N. à haute résolution des renseignements sur la position et le mouvement de gaz hydrogénés adsorbés sur les charbons. Par exemple sur un semi-coke en atmosphère de méthane on observe la superposition d'une raie large ( $\sim 5$  Gs) due aux protons du solide, d'une raie étroite ( $\sim 150$  mGs) due aux molécules de gaz adsorbé et de la raie encore beaucoup plus étroite du gaz libre.

Nous avons utilisé cette méthode pour observer *in situ*, les gaz hydrogénés contenus dans une série d'anthracites naturels [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)]. Dans ce but, le charbon n'a pas été broyé et nous avons supposé que, la porosité étant fermée, on observait bien ainsi les gaz contenus à l'origine dans les anthracites. Nous avons donc étudié des grains de quelques millimètres de diamètre, d'anthracite à l'air.

1. *Résultats des mesures.* — Les mesures ont été faites à 56,4 MHz et ont permis d'observer la structure et la largeur de la raie de gaz adsorbé. Dans quelques cas nous avons pu mesurer son déplacement par rapport à la raie de l'eau prise comme référence et son comportement à saturation.

Les valeurs numériques sont données dans le tableau I.

2. *Nature des gaz adsorbés.* — Des essais ont été tentés sur des charbons artificiels à grande surface (Faulquemont 650, Noix de coco) pour voir s'il était possible de distinguer différents gaz (en particulier H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) par influence de la mobilité du gaz sur la largeur. Cette étude montre que dans les conditions normales de pression et température, l'adsorption de l'hydrogène est trop faible pour permettre l'observation d'un signal de R. M. N., avec l'équipement utilisé. Pour que le gaz observé dans les



	Anthracites.				Péranthracites.	
	Cévennes.	Vicoigne.	Douai I.	Douai II.	La Mure.	Donetz.
<b>R. M. N. (56,4 MHz) :</b>						
Nombre de composantes.....	1 (*)	1 (*)	2	2	2	2
Largeur à mi-hauteur (mGs).....	150	150	400 (**)	400 (**)	400 (**)	120 et 280
T <sub>2</sub> (ms).....	3,2	3,2	>1,2	>1,2	>1,2	4,3 et 1,7
Déplacement par rapport à H <sub>2</sub> O (mGs)...	—	—	—	—	—	{ —100 + 70
<b>R. P. E. (10 GHz) :</b>						
Largeur au maximum de pente (Gs).....	7,2	6	5,2	5,2	2	2,5
Dosage chimique sur le brut (%) (% C).....	85	91	80	—	90,3	88
H.....	3,7	3,5	3,3	—	2,1	2,3
Humidité.....	0,8	1,25	0,9	—	2,9	3,7
CH <sub>4</sub> .....	—	—	—	—	1	1

(\*) Faible.

(\*\*) Ensemble.

anthracites naturels soit de l'hydrogène, il faudrait donc supposer qu'il se trouve inclus dans la porosité de l'anthracite sous une pression très élevée. Il est plus raisonnable de penser que nous observons des gaz proches de leur point d'ébullition dans les conditions normales (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.).

3. *Amplitude des raies.* — L'amplitude de la raie de gaz est insensible à un dégazage assez poussé de l'échantillon [100°C — 10<sup>-4</sup> torr, durée : 1 h]. L'hypothèse selon laquelle on observe bien le gaz fossile paraît donc bonne.

Dans les anthracites, qui donnent une raie de gaz peu intense nous avons vérifié que la majeure partie des hydrogènes est liée et donne naissance à une raie large de solide. Au contraire, dans les peranthracites la raie de gaz adsorbé est intense et la raie de solide faible. En passant des anthracites aux peranthracites on observe donc une situation analogue à celle observée dans les charbons artificiels lorsqu'on augmente la température de pyrolyse et éventuellement le temps de recuit [(7) et nos mesures] : une certaine quantité d'atomes d'hydrogène passe de l'état lié dans le solide à l'état de gaz adsorbé. En même temps se développe la délocalisation des centres électroniques comme le montre la variation des largeurs de raie de R. P. E.

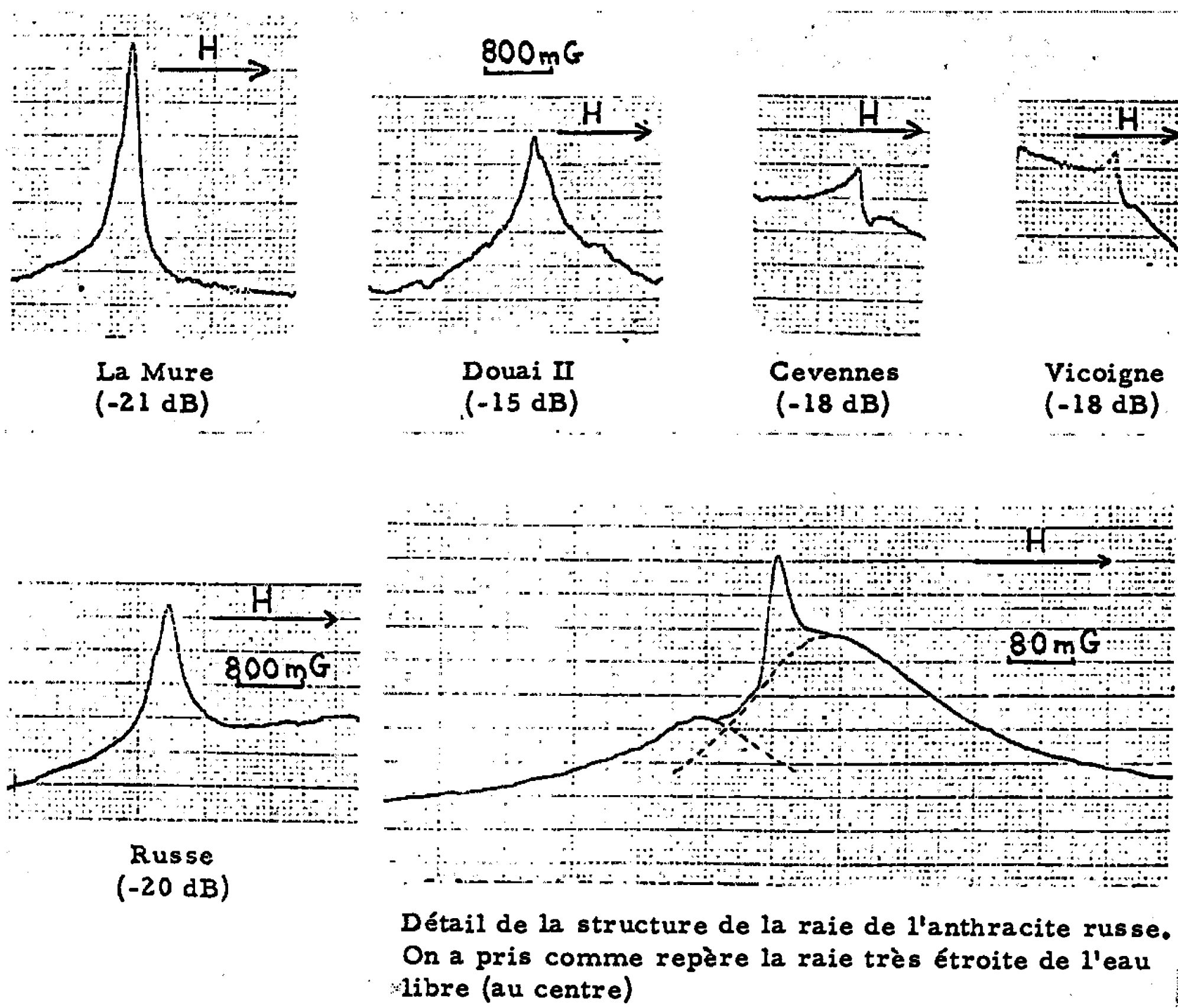
4. *Étude de la structure.* — Le fait de trouver dans quatre cas deux composantes pour la raie du gaz adsorbé montre qu'il y a deux valeurs de l'interaction scalaire (\*) : électrons du solide, protons du gaz, compte tenu éventuellement de corrections diamagnétiques.



Ceci peut être dû :

- soit à deux gaz adsorbés différents sur un même site;
- soit à un seul gaz adsorbé en deux types de sites autorisant une délocalisation électronique différente.

L'analyse chimique doit permettre de choisir entre ces deux hypothèses. Néanmoins les essais effectués avec du méthane sur divers types de semi-cokes montrent toujours une seule raie, ce qui est en faveur de la première hypothèse.



R. M. N. à 564, MHz des gaz hydrogénés adsorbés dans divers anthracites.

L'écart par rapport à l'eau libre, prise comme référence, a pu être mesuré dans le cas de l'anthracite russe, dont les composantes sont le mieux séparées. Il indique des densités électroniques différentes sur les protons correspondant aux deux raies.

5. *Temps de relaxation.* — De la largeur de raie nous déduisons des temps de relaxation  $T_2$  de l'ordre de la milliseconde.

Les mesures de saturation montrent que  $T_1 \neq T_2$  et que la raie est de nature homogène, en accord avec l'hypothèse faite pour calculer  $T_2$ .

*Conclusions.* — L'existence d'une raie de gaz hydrogéné adsorbé paraît être une propriété générale des anthracites. L'existence, dans certains



cas, de deux composantes mérite d'être corrélée avec des analyses chimiques fines. Les deux types de résonance magnétiques (nucléaire et électronique) permettent de suivre simultanément le changement d'état des hydrogènes de la structure et le développement de l'aromatisation par la délocalisation électronique.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) J. CONARD, *Thèse*, Orsay, 1965.

(<sup>2</sup>) J. CONARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1107.

(<sup>3</sup>) Échantillons étudiés chimiquement et prêtés par le Professeur Guérin (Orsay).

(<sup>4</sup>) P. LEBEAU, *Thèse*, Paris, 1933 et *J. des Usines à Gaz*, I, août 1933 et II, août 1934.

(<sup>5</sup>) M. IHLER-JOZEFACZAC, *Diplôme d'Études supérieures*, Orsay, 1964.

(<sup>6</sup>) R. GABILLARD, *Arch. Sciences*, 9, 1956, p. 316.

(<sup>7</sup>) M. JACUBOWICZ et J. UEBERSFELD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2743.

(*Institut d'Électronique, Bâtiment 220,  
Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la solubilité du carbonate de calcium.* Note (\*) de MM. GASTON GHÈZES et MICHEL BASSET, présentée par M. Paul Pascal.

Dans cette nouvelle Note on envisage la partie de la courbe à partir du minimum de solubilité du carbonate de calcium dans l'eau en présence de gaz carbonique jusqu'à l'équilibre du système en présence de chaux solide.

On a montré <sup>(1)</sup> qu'en dessous du minimum de solubilité on peut négliger la présence des ions  $H^+$  et  $CaOH^+$ . Dans la partie de la courbe envisagée, les ions  $H^+$  sont de plus en plus négligeables mais les ions  $CaOH^+$  sont de plus en plus nombreux et il y a lieu d'en tenir compte. Il faudrait aussi envisager la présence des molécules  $Ca(OH)_2$  comme on tient compte des molécules  $CO_2H_2$  dans la solution. Pour cela il faudrait connaître les valeurs des deux constantes d'ionisation de la chaux. Kilde dans ses travaux <sup>(2)</sup> a admis explicitement que l'ionisation de la chaux était totale. Bell et Prue <sup>(3)</sup> ainsi que D. Hoyle <sup>(4)</sup> l'ont admis aussi. Dans ce qui suit on ne tiendra compte que de la présence dans la solution des ions  $Ca^{2+}$ ,  $CaOH^+$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3H^-$  et  $CO_3^{2-}$ . On peut écrire entre les activités de ces ions les relations d'équilibre

$$\begin{aligned} (H^+) (OH^-) &= K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}, & \frac{(CO_3H^-) (H^+)}{(CO_3H_2)} &= K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}, \\ \frac{(CO_3^{2-}) (H^+)}{(CO_3H^-)} &= K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}, & \frac{(Ca^{2+}) (OH^-)}{(CaOH^+)} &= k = 5 \cdot 10^{-2}, \\ (CO_3^{2-}) (Ca^{2+}) &= K_s = 4,4 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

et la relation d'électroneutralité suivante :

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-].$$

Nous posons

$$x = (H^+) = 10^{-pH}, \quad y = [Ca^{2+}] + [CaOH^+], \quad y' = [Ca^{2+}].$$

En négligeant  $(H^+)$  devant  $y$  on est conduit aux équations suivantes :

$$(1) \quad 2y'^2 x + \frac{a_2 K_w y'}{a_1 k} = \frac{2K_s x}{a_2^2} + \frac{K_s x^2}{a_1 a_2 K_2} + \frac{K_w y'}{a_1},$$

$$(2) \quad y = y' \left( 1 + \frac{a_2 K_w}{a_1 k x} \right).$$

En effectuant les calculs exposés dans la suite on constate qu'au-dessus de pH 11,5, la somme  $2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$  est inférieure au millièème de  $[OH^-]$ . Si la précision des expériences ne permet pas d'atteindre cette



valeur, au-dessus de pH 11,5, on peut négliger  $[CO_3^{2-}]$  et  $[HCO_3^-]$  et l'équation (1) s'écrit

$$2y'^2x + \frac{a_2K_wy'}{a_1k} = \frac{K_wy'}{a_1}.$$

En éliminant  $y'$ , on obtient

(3) 
$$y = \frac{a_1kK_wx + a_2K_w^2}{2a_1^2kx^2 + a_1a_2K_wx}.$$

On obtiendrait la même relation si l'on envisageait directement le système eau et chaux.

*Courbe théorique.* — En conduisant les calculs comme dans nos précédentes Notes, à l'aide des équations (1), (2) et (3) on peut calculer la valeur théorique de  $y$  pour des valeurs simples de  $x$ . L'ensemble des résultats théoriques ainsi obtenus figure dans le tableau suivant :

pH.....	10	10,5	11	11,25	11,5
$a_1$ .....	0,976	0,970	0,965	0,955	0,030
$a_2$ .....	0,910	0,900	0,816	0,810	0,800
$10^4y$ .....	1,38	1,98	5,33	9,45	18,44

pH.....	11,75	12	12,25	12,4	12,5
$a_1$ .....	0,920	0,890	0,865	0,816	0,798
$a_2$ .....	0,710	0,631	0,541	0,444	0,408
$10^4y$ .....	32	61	111	176	227

*Courbe expérimentale.* — Pour étudier la courbe expérimentale nous avons utilisé la méthode et le matériel décrits dans la Note précédente (1). Les résultats expérimentaux figurent dans le tableau suivant :

pH.....	10,12	10,16	10,2	10,4	10,58	10,7	10,74
$10^4y$ .....	1,46	1,54	1,77	1,95	2,88	3,44	3,80

pH.....	10,9	10,95	11,02	11,08	11,11	11,24	11,34
$10^4y$ .....	3,75	3,75	4,25	6,56	7,25	8,82	11,5

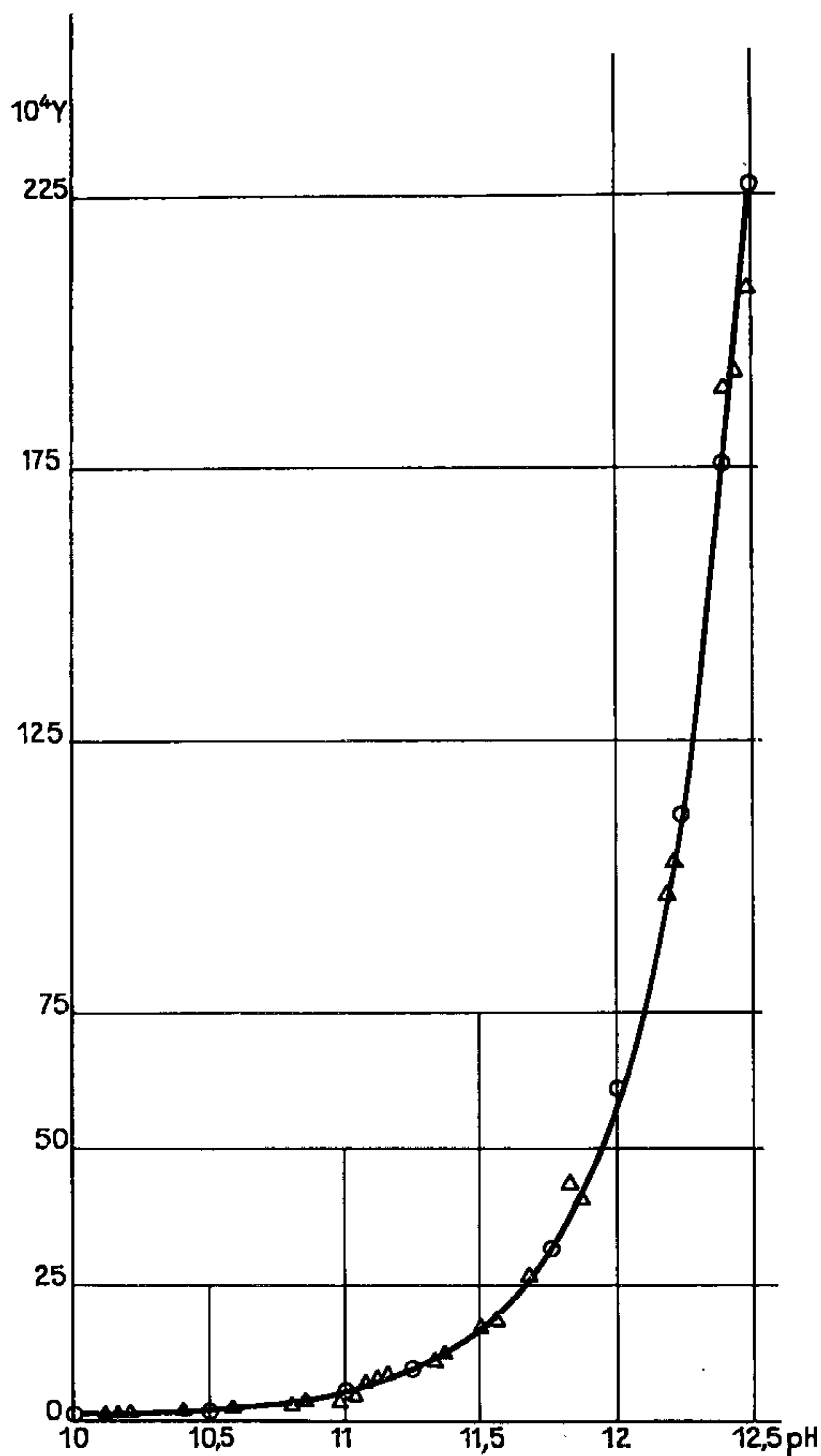
pH.....	11,35	11,50	11,55	11,67	11,82	11,87	12,8
$10^4y$ .....	12,20	17,75	18	26,05	44,25	41,8	96

pH.....	12,21	12,22	12,23	12,4	12,43	12,48	—
$10^4y$ .....	103	111	106	190	192	208	—

*Point final de la courbe.* — On ne peut pas affirmer que notre dernier point expérimental, obtenu avec de l'eau de chaux saturée, soit le point d'équilibre de tous les systèmes solution, carbonate solide, chaux solide. En effet J. Johnston et C. Grove (3) qui utilisaient pour leurs expériences de gros cristaux de chaux, trouvant une solubilité de la chaux moindre que celle donnée par des auteurs précédents, avaient expliqué cette différence, en émettant l'hypothèse que la solubilité de la chaux devait dépendre de la grosseur des cristaux. H. Bassett (6) a confirmé cette hypothèse et trouve qu'à 25°C, 100 g de solution de chaux saturée contiennent 0,113 g de CaO lorsque les cristaux de chaux sont relativement gros et 0,129 g





○ Courbe théorique;    Δ Points expérimentaux.

pour de très petits cristaux. Ces valeurs correspondent dans nos calculs à  $y = 202$  et  $230$ . En se reportant à la courbe théorique on trouve que les pH correspondants sont  $12,4$  et  $12,51$ . Ainsi tous les résultats expérimentaux qu'on obtiendra avec des solutions de chaux d'origine différente s'inséreront entre ces deux valeurs. Il est possible de calculer les valeurs des concentrations ioniques pour un point de cet intervalle; par exemple pour le point correspondant au pH  $12,5$ ;  $y = 227 \cdot 10^{-4}$ , on trouve

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= 171 \cdot 10^{-4}; & [\text{CaOH}^+] &= 56 \cdot 10^{-4}; & [\text{OH}^-] &= 3,52 \cdot 10^{-2}; \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 1,55 \cdot 10^{-6}; & [\text{CO}_3\text{H}^-] &= 4,50 \cdot 10^{-8}; & [\text{CO}_3\text{H}_2] &= 2,42 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

et comme

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_3\text{H}_2]}{0,03438}$$

on a

$$p_{\text{CO}_2} = 7 \cdot 10^{-13}.$$



*Courbe d'équilibre entre la chaux solide et sa solution en présence de gaz carbonique.* — J. Johnston et E. D. Williamson <sup>(1)</sup> partant de l'équilibre entre la chaux solide et sa solution saturée ont étudié l'action de la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère en contact avec la solution. Ils ont montré que la courbe qui représente  $y = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+]$  en fonction de la pression partielle du CO<sub>2</sub> était croissante jusqu'à ce que la valeur du produit de solubilité du carbonate de calcium soit atteint. Ensuite il précipite et l'on obtient la courbe d'équilibre de la chaux en présence de carbonate de calcium solide. Les caractéristiques du point  $p_0$  à l'origine de cette courbe sont voisines de celles que nous avons données :  $p_{\text{CO}_2} = 7 \cdot 10^{-13}$ ;  $y = 227 \cdot 10^{-4}$ .

Peut-on envisager la détermination expérimentale de cette courbe ? Cela paraît impossible en mesurant les pressions partielles du gaz carbonique à cause de leurs très faibles valeurs. Peut-on y parvenir en mesurant les pH ? Celui du point  $p_0$  est voisin de 12,5. A ce pH les charges électriques apportées par les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> sont égales à  $1,28 \cdot 10^{-6}$ , celles des ions OH<sup>-</sup> à  $3,52 \cdot 10^{-2}$ . Par conséquent si l'on voulait mettre en évidence expérimentalement la présence du gaz carbonique, il faudrait déterminer la valeur de (H<sup>+</sup>) avec une précision supérieure à  $10^{-4}$ ; ce qui correspond à  $4 \cdot 10^{-3}$  unité pH. En l'état actuel il est donc impossible de construire expérimentalement la courbe envisagée. On peut donc confondre pratiquement le point d'équilibre du système chaux solide, solution et phase gazeuse ne contenant que de la vapeur d'eau avec celui du système, chaux solide, solution, carbonate solide et phase gazeuse contenant de la vapeur d'eau et du gaz carbonique.

*Conclusion.* — En prenant comme variable le pH au lieu de la pression partielle du gaz carbonique nous avons pu étudier expérimentalement la courbe d'équilibre, carbonate solide, solution au-delà du minimum jusqu'à la formation de chaux solide à côté du carbonate solide. Nous avons montré que si le système chaux solide, solution et phase gazeuse contenant une très faible proportion de CO<sub>2</sub> était en vase clos, si l'atmosphère n'est pas renouvelée, il est pratiquement inutile de se préoccuper de la présence du gaz carbonique car celui-ci, dans ces conditions, n'apporte pas de modification « mesurable » dans l'état d'équilibre.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(1) G. GRÈZES et M. BASSET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 263 et 260, 1965, p. 869.

(2) G. KILDE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 113, 1934, p. 218.

(3) R. P. BELL et J. E. PRUE, *J. Chem. Soc.*, 69, 1949, p. 362.

(4) D. HOYLE, *J. Chem. Soc.*, 1, 1951, p. 233.

(5) J. JOHNSTON et C. GROVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3976.

(6) H. BASSETT, *J. Chem. Soc.*, 2, 1934, p. 1270.

(7) J. JOHNSTON et E. D. WILLIAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 975.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les interactions entre diverses bases organiques et l'alcool méthylique ou le phénol.* Note (\*) de MM. CLAUDE PIGENET et HENRI LUMBROSO, présentée par M. Paul Pascal.

A partir des valeurs des polarisations diélectriques de solutions ternaires on a déterminé les constantes et les moments des complexes  $\text{MeOH} \dots \text{THF}$ ,  $\text{MeOH} \dots \text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{PhOH} \dots \text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{PhOH} \dots \text{EtC} \equiv \text{N}$ ,  $\text{PhOH} \dots \text{THF}$  et  $\text{PhOH} \dots \text{Et}_3\text{N}$  et proposé pour ceux-ci des conformations plausibles.

L'alcool méthylique et le phénol sont des composés susceptibles de former des complexes par liaison hydrogène avec le propionitrile, le tétrahydrofuranne et la triéthylamine qui, à des degrés très divers, présentent un caractère basique (<sup>1</sup>).

Dans la présente Note, après avoir mesuré au sein de divers solvants polaires ou non, les moments électriques de l'alcool méthylique et du phénol, nous avons déterminé, par la méthode préconisée par Cleverdon, Collins et Smith (<sup>2</sup>), les constantes et les moments des complexes  $\text{MeOH} \dots \text{THF}$ ,  $\text{MeOH} \dots \text{Et}_3\text{N}$ ;  $\text{PhOH} \dots \text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{PhOH} \dots \text{EtC} \equiv \text{N}$ ,  $\text{PhOH} \dots \text{THF}$  et  $\text{PhOH} \dots \text{Et}_3\text{N}$ . Les résultats obtenus au cours de ces recherches sont groupés dans les tableaux I et II [1 debye (D) =  $10^{-18}$  C. G. S. u. é. s.]. Les mesures ont été effectuées à 25,0°C.

TABLEAU I.

Solvant.	$\mu(\text{MeOH})$ (D).	Référence.	Solvant.	$\mu(\text{PhOH})$ (D).	Référence.
Gaz.....	1,70	( <sup>3</sup> )	Gaz.....	1,40	( <sup>3</sup> )
Liquide.....	2,97	( <sup>3</sup> )	Liquide.....	2,22	( <sup>3</sup> )
Cyclohexane.....	1,5 ( <sup>4</sup> )		Cyclohexane.....	1,42 ( <sup>4</sup> )	
$\text{CCl}_4$ .....	1,68	( <sup>3</sup> )	$\text{CCl}_4$ .....	1,46 ( <sup>4</sup> )	
Benzène.....	1,68 ( <sup>4</sup> )		Benzène.....	1,42 ( <sup>4</sup> )	
Dioxanne.....	1,81 ( <sup>4</sup> )		Dioxanne.....	1,86 ( <sup>4</sup> )	
$\text{Et}_3\text{N}$ .....	2,40		$\text{Et}_3\text{N}$ .....	2,87	
THF.....	1,44		THF.....	1,55	

(<sup>3</sup>) La mesure a été effectuée en solution très diluée (concentration massique des solutions inférieure à 0,005).

(<sup>4</sup>) Pour les valeurs citées dans la bibliographie, voir la référence (<sup>3</sup>).

En cas d'autoassociation des solutés (comme le sont  $\text{MeOH}$ ,  $\text{PhOH}$  et aussi, à un degré moindre,  $\text{EtC} \equiv \text{N}$ ) l'extrapolation, pour la dilution infinie, des polarisations de l'acide peut présenter quelques difficultés. Pour obtenir des résultats précis, nous avons examiné des solutions dont la concentration massique en acide ne dépassait pas 0,01 et, pour le système  $\text{PhOH} - \text{EtC} \equiv \text{N}$ , des solutions dont la concentration initiale en base était inférieure à 0,01. (Les concentrations initiales en THF,  $\text{Et}_3\text{N}$  et  $\text{Me}_2\text{CO}$ , pour les systèmes étudiés contenant ces bases, avaient pour valeurs respectives : 0,08; 0,06 et 0,02.)



TABLEAU II.

Acide.	Base (*).	Solvant.	K (monocomplexe) (l/mole).	$\mu$ (monocomplexe) (D).
MeOH.....	THF	Benzène	1,3	$2,72 \pm 0,05$
	Et <sub>3</sub> N	Cyclohexane	2,5	$2,6 \pm 0,1$
	Et <sub>3</sub> N	Benzène	2,6	$2,66 \pm 0,05$
PhOH.....	Me <sub>2</sub> CO	CCl <sub>4</sub>	7,9	3,79 »
	EtC≡N	Cyclohexane	10,5	4,32 »
	THF	»	22,0	3,20 »
	THF	Benzène	6,3	3,13 »
	Et <sub>3</sub> N	Cyclohexane	58	3,01 »

(\*) Au cours de ce travail nous avons obtenu pour les moments de ces bases les valeurs respectives :  $\mu$ (EtC≡N) = 3,69 et 3,50 D, dans le benzène et le cyclohexane;  $\mu$ (THF) = 1,68 et 1,71 D dans ces deux solvants;  $\mu$ (Et<sub>3</sub>N) = 0,89 et 0,66 D au sein du benzène et du cyclohexane;  $\mu$ (Me<sub>2</sub>CO) = 2,77 D en solution dans CCl<sub>4</sub>.

*Signification et interprétation des résultats.* — Les constantes obtenues au cours de la présente Note ne sont comparables qu'avec celles mesurées dans le même solvant ou un solvant comparable (l'heptane ou l'iso-octane, par exemple, qui comme le cyclohexane, sont strictement aprotiques). Si l'un des constituants du système est susceptible de donner un complexe avec le solvant, il en résulte une réduction de la valeur de la constante. Ce cas se présente pour le phénol, et à un degré moindre pour l'alcool méthylique (<sup>4</sup>), qui forment des complexes avec le benzène, et pour le tétrahydrofurane susceptible de s'unir au tétrachlorure de carbone (<sup>5</sup>). Le rapport des constantes K (benzène)/K (cyclohexane) est voisin de celui (1/3,75) auquel on peut s'attendre, la constante du complexe PhOH...benzène étant de 0,25 l/mole (<sup>6</sup>).

Nos valeurs pour K (MeOH...Et<sub>3</sub>N) sont un peu inférieures à celle ( $\sim 3,4$  l/mole) indiquée pour ce complexe, au sein de l'iso-octane, par Stevenson (<sup>7</sup>). Celle trouvée pour le complexe PhOH...Me<sub>2</sub>CO est en bon accord avec celle mesurée, à 24° 6', en solution chlorocarbonique, par Widom et coll. (<sup>8</sup>).

Des valeurs de 23,5, à 20° (<sup>9</sup>), et de 19,4 l/mole (<sup>10</sup>) ont été proposées pour la constante, au sein du cyclohexane, du complexe PhOH...THF [qui, en solution chlorocarbonique, n'est que de 16 (<sup>11</sup>)]. La valeur de la constante que nous retenons pour le complexe PhOH...Et<sub>3</sub>N est en meilleur accord avec celle (49 l/mole) indiquée par Bellon (<sup>9</sup>) qu'avec la valeur (86 l/mole) proposée par Julg et Bonnet (<sup>12</sup>), à la suite de leurs études du système PhOH—Et<sub>3</sub>N—heptane.

A partir de la valeur du moment du complexe on peut en préciser la conformation préférentielle (<sup>13</sup>).

(MeOH...Et<sub>3</sub>N) et (PhOH...Et<sub>3</sub>N) ont une conformation telle que la liaison O—H y est collinéaire avec l'axe de la pyramide de l'azote basique; les polarités ( $\Delta\mu$ ) de la liaison O—H...N [résultant de ce que



cette liaison est un hybride de résonance entre les schémas  $\text{O—H...N}$  (I) et  $\ddot{\text{N}}\text{—H} \quad \bar{\text{O}}$  (II)] y seraient, respectivement de 0,28 et 0,85 D <sup>(14)</sup>.

Dans  $(\text{MeOH...THF})$ ,  $(\text{PhOH...THF})$  et  $(\text{PhOH...Me}_2\text{CO})$  la liaison  $\text{O—H}$  étant dirigée suivant l'axe de l'orbitale occupée par une des paires libres de l'oxygène basique (hybridé  $sp^3$  ou  $sp^2$ , suivant le cas), les polarités des liaisons  $\text{O—H...O}$  doivent avoir les valeurs respectives — 0,1; 1,5 et 1,2 D, calculées en supposant la libre rotation des groupes  $\text{Me—O}$  et  $\text{Ph—O}$  autour de l'axe de la liaison hydrogène.

$(\text{PhOH...EtC}\equiv\text{N})$  peut exister *a priori* sous trois conformations I, II et II', de moments respectifs 4,8; 4,2 et 3,2 D. Dans I le groupe nitrile est dirigé suivant la liaison  $\text{O—H}$  et la liaison hydrogène est de type  $n$ ; dans II et II' ce groupe serait perpendiculaire à la liaison  $\text{O—H}$  (disposé en sorte que l'angle entre les directions  $\text{C}_{\text{ar}}\text{—O}$  et  $\text{C}\equiv\text{N}$  est aigu dans II, obtus dans II') et la liaison hydrogène y serait de type  $\pi$  peu solide. II', contrairement à II, est stabilisé par une attraction dipôle-dipôle entre  $\mu(\text{PhOH})$  — faisant un angle de  $90^\circ$  avec la liaison  $\text{C}_{\text{ar}}\text{—O}$  — et  $\mu(\text{EtC}\equiv\text{N})$  ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{OH} = 110^\circ$ ). En excluant II pour cette raison, la valeur trouvée pour le moment de  $(\text{PhOH...EtC}\equiv\text{N})$  indique un mélange de 64 % de I et de 36 % de II'.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(1) Voir ED. M. ARNETT, *Quantitative Comparisons of Weak Organic Bases, Progress in Physical Chemistry*, I, Interscience Publishers, New York, 1963.

(2) D. CLEVERDON, G. B. COLLINS et J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.

(3) Voir A. L. McCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co, San Francisco et Londres, 1963.

(4) Voir A. R. H. COLE, L. H. LITTLE et A. J. MICHELL, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1169.

(5) Mlle M. VEYRET et M. GOMEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4506.

(6) Cf. R. J. BISHOP et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 6100.

(7) D. P. STEVENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2849.

(8) J. M. WIDOM, R. J. PHILIPPE et M. E. HOBBS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1383.

(9) L. BELLON, *Thèse*, Bordeaux, 1960; *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3346.

(10) B. B. BHOWMIK et S. BASU, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 813.

(11) R. WEST, D. L. POWELL, M. K. T. LEE et L. S. WHATLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3227.

(12) A. JULG et M. BONNET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2839.

(13) H. LUMBROSO, *J. Chim. phys.*, 61, 1964, p. 132.

(14) Voir H. LUMBROSO et D. M. BERTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 532.

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



GÉNIE CHIMIQUE. — *Étude d'un nouveau type de dépoussiéreur à pulvérisation électrostatique d'eau.* Note (\*) de MM. CHARLES EYRAUD, JACK JOUBERT, CLAUDE HENRY et ROBERT MOREL, présentée par M. Maurice Roy.

Les brouillards de gouttelettes liquides très fortement chargées, obtenus par pulvérisation électrostatique, permettent de traiter beaucoup plus efficacement les gaz pollués que les appareils secs ou humides type « Cottrell ».

Des expériences de précipitation électrostatique réalisées sur 18 souches de bactéries de formes et de dimensions variables <sup>(1)</sup> confirment les résultats de l'étude théorique [<sup>(2)</sup> à <sup>(5)</sup>]. Seule la zone très restreinte d'effet couronne échappe actuellement à toute analyse théorique. Or la charge limite

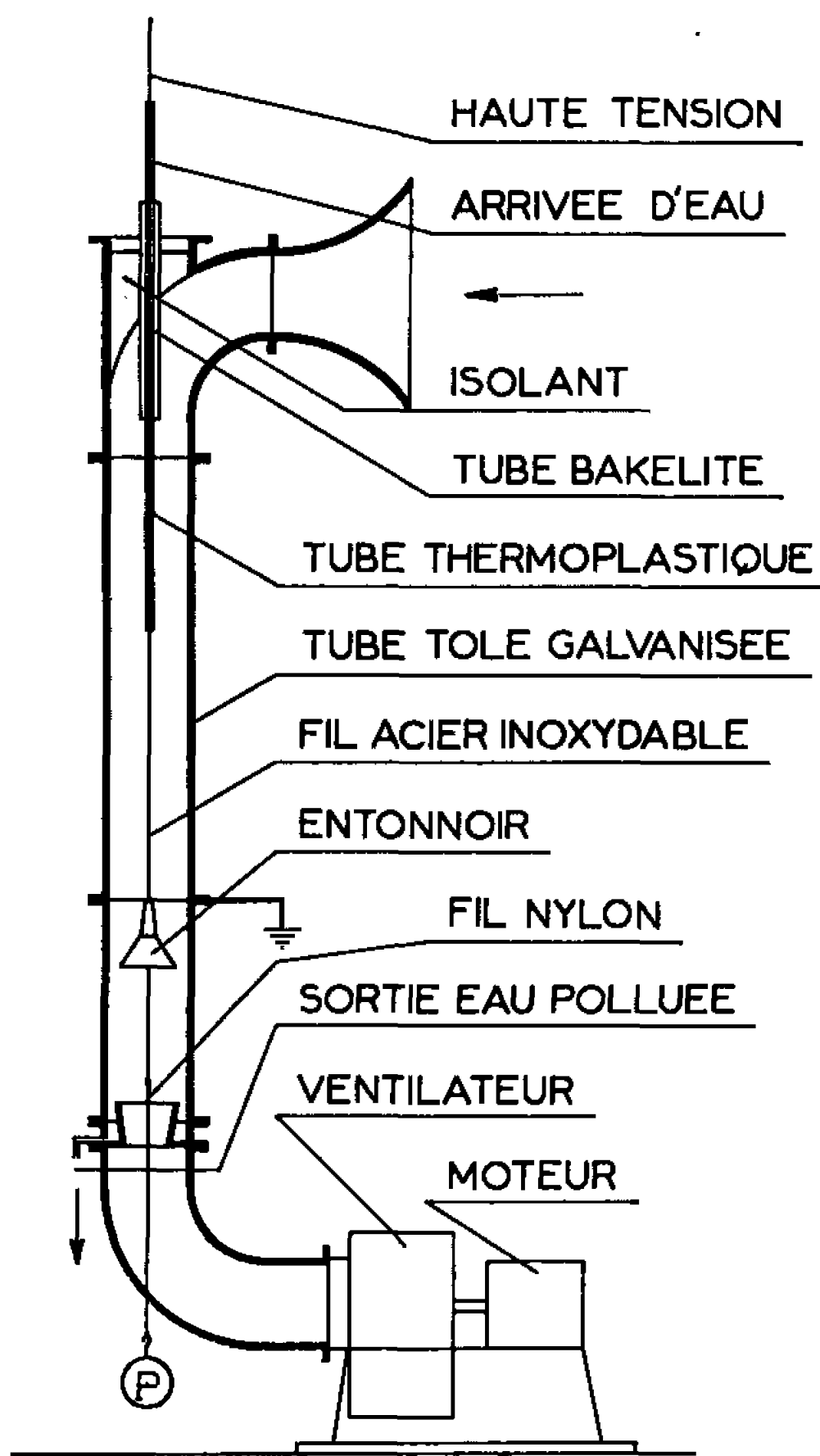


Fig. 1. — Schéma du dépoussiéreur.

d'une particule traversant cette région est considérablement plus importante que celle acquise dans la région de champ constant <sup>(6)</sup>.

Les défauts des dépoussiéreurs type « Cottrell » sont bien connus :

1<sup>o</sup> limite relativement faible de charge électrique pour des particules déplacées dans la zone de champ constant;



2<sup>o</sup> parcours de sédimentation trop long entre électrodes émettrice et collectrice.

Pour échapper à ces deux inconvénients, nous nous sommes proposés d'augmenter le rôle d'effet couronne, localisé au voisinage immédiat du fil, en pulvérisant à la fois électrostatiquement et mécaniquement un brouillard de liquide au sein du gaz à dépoussiérer. Cette suspension secondaire offre l'avantage d'être collectée très rapidement et totalement, étant donnée l'importance des charges acquises au départ. En outre, chaque goutte joue le rôle d'électrode haute tension pour une région très réduite du gaz à dépoussiérer.

Dans un essai type laboratoire, la pulvérisation est assurée au moyen d'un tube de chlorure de vinyle de diamètre extérieur 12 mm, percé de 30 trous ( $\varnothing = 80\mu$ ) par section droite, tous les centimètres, tendu

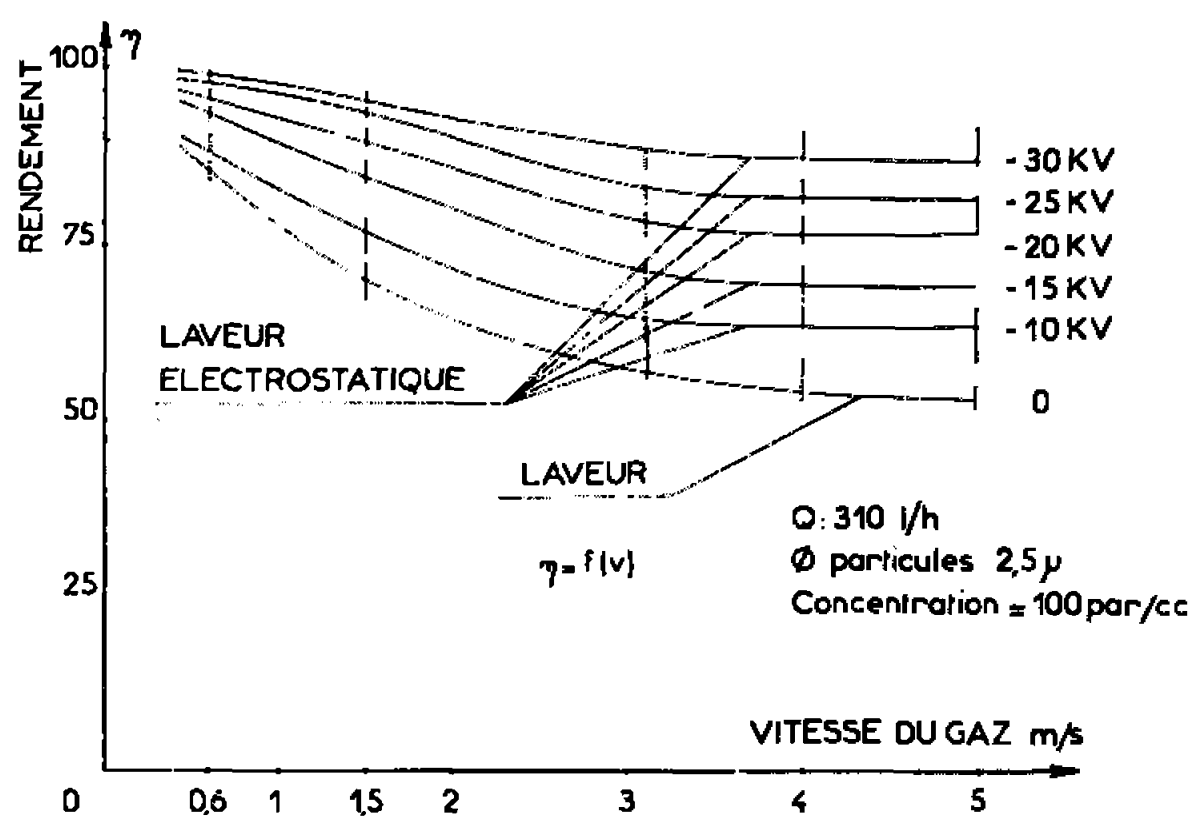


Fig. 2.

Fig. 2. — Rendement du dépoussiéreur en fonction de la vitesse du gaz, pour différentes tensions.

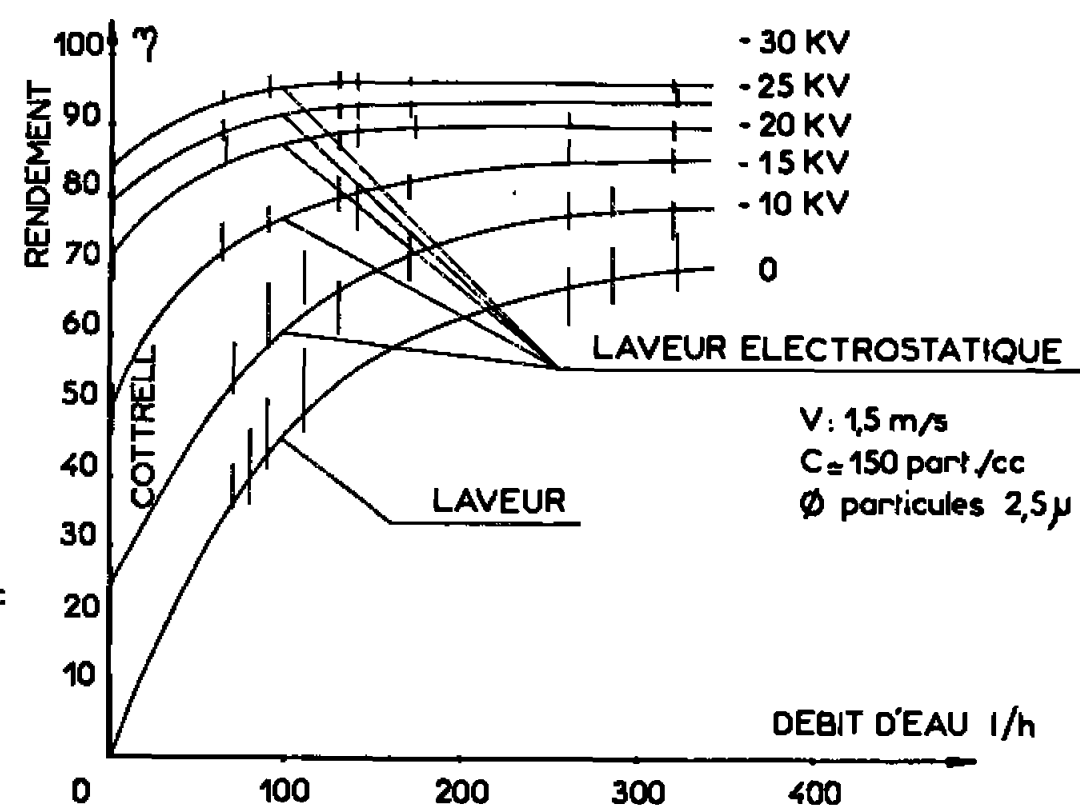


Fig. 3.

Fig. 3. — Rendement du dépoussiéreur en fonction du débit d'eau pour différentes tensions.

dans l'axe d'un collecteur métallique cylindrique de diamètre 190 mm, de longueur 1,5 m (fig. 1). Le rendement du filtre est déterminé au moyen d'un aérosol d'acide stéarique constitué de particules homogènes, non agglomérées, issues d'un générateur type Sinclair-La Mer (<sup>7</sup>). L'analyse sur prélèvement amont et aval est réalisée au moyen du photomètre « Royco » modèle 230. Pour des particules de diamètre  $2,5\mu$ , une tension négative des buses de pulvérisation, un débit d'eau  $Q$ , une vitesse  $U$  de l'air, un collecteur cylindrique relié au potentiel nul de la terre, le rendement du dépoussiéreur est représenté par les figures 2 et 3. Notons que les rendements sont des rendements en nombre. Sur les figures 2 et 3 les rendements en « laveur pur » ou « cottrel pur » montrent l'intérêt du laveur électrostatique.

Des essais, de type industriel, ont été réalisés sur poussières d'oxyde de zinc ( $1\mu < \varnothing < 1,5\mu$ ) et de carbone ( $0,3\mu < \varnothing < 0,5\mu$ ), avec un débit



d'air de 4 000 m<sup>3</sup>/h, d'eau 1000 l/h, un diamètre du tube collecteur de 1 m et cinq électrodes de pulvérisation. Le rendement est supérieur à 99 %. Ce type de dépoussiéreur paraît donc particulièrement adapté aux poussières d'oxyde (sidérurgie et cimenteries) et aux imbrûlés du fuel.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) J. JOUBERT, R. FONTANGES, J. M. GUERNE, L. COLOBERT et C. EYRAUD, *Staub*, 25, 1965, p. 295.

(<sup>2</sup>) CHALLANDE, *Thèse*, Paris, 1955.

(<sup>3</sup>) A. T. MURPHY, F. T. ADLER et G. W. PENNEY, *A. I. I. E. Trans.*, 44, 1959, p. 318.

(<sup>4</sup>) COCHET, *Colloque sur la physique des forces électrostatiques et leurs applications*, C. N. R. S., 1961, p. 380.

(<sup>5</sup>) J. JOUBERT, C. HENRY et C. EYRAUD, *J. Phys.*, 55, 1964, p. 3.

(<sup>6</sup>) J. JOUBERT, *Thèse*, Lyon, 1964.

(<sup>7</sup>) D. SINCLAIR et V. K. LA MER, *Chem. Rev.*, 44, 1949, p. 245.

(Laboratoire de Mécanique des Fluides, Département de Mécanique,  
Institut National des Sciences appliquées de Lyon,  
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)



CATALYSE. — *Sur la préparation de catalyseurs par lyophilisation*. Note (\*)  
de M<sup>me</sup> ANNIE AMARIGLIO, MM. HENRI AMARIGLIO et XAVIER DUVAL,  
présentée par M. Maurice Letort.

La méthode la plus fréquemment utilisée pour la préparation des catalyseurs sur support consiste à imprégner le support généralement poreux par une solution aqueuse d'un sel du métal étudié. Après essorage, on procède à une dessiccation à l'étuve.

Cette méthode ne peut entraîner une répartition homogène du métal sur le support, car la cristallisation de la solution contenue dans les pores s'effectue vraisemblablement en certains points privilégiés (l'effet des sels grimpants rend d'ailleurs vraisemblable une accumulation du sel à l'embouchure de ces pores). De ce fait même, l'état de dispersion obtenu ne peut être optimal.

Ces inconvénients nous ont semblé pouvoir être évités par la congélation de la solution imprégnante, précédant une élimination du solvant par sublimation (lyophilisation). De plus, il est judicieux de procéder à une congélation extrêmement brutale, de façon que dans la phase solide obtenue, l'état de dispersion du sel soit aussi voisin que possible de celui qu'il présentait dans la solution. Dans de telles conditions, on peut s'attendre à ce que la sublimation laisse le composé métallique déposer dans un état de très grande division.

Ce procédé de préparation des catalyseurs a été utilisé avec succès dans l'étude de la catalyse de l'oxydation du graphite <sup>(1)</sup>. La présente Note relate des expériences se rapportant à cette réaction et traite de l'efficacité de nos catalyseurs dans un problème de catalyse plus classique : la déshydrogénation de l'alcool butylique secondaire.

Dans ces deux cas, la préparation des catalyseurs s'effectue de façon analogue. Le support est imprégné par la quantité minimale d'une solution de nitrate de concentration convenablement choisie. Le vide, établi au-dessus de la solution, provoque l'évacuation de l'air, et le rétablissement brutal de la pression pousse le liquide dans les pores. La même opération est répétée trois ou quatre fois, puis on congèle brutalement la solution en plongeant le tube de préparation dans l'air liquide. On effectue ensuite la sublimation de la glace, sous le vide d'une pompe à diffusion, à une température inférieure à celle du point d'eutexie des solutions imprégnantes. Par précaution, on choisit toujours une température qui lui soit de 5 à 10 degrés inférieure et le pompage, à cette température, est poursuivi jusqu'à ce que son arrêt ne provoque aucune remontée de pression détectable par une jauge de Pirani. On laisse ensuite le bain réfrigérant se réchauffer lentement jusqu'à la température ambiante en maintenant le vide, dans le but de provoquer la déshydratation progressive des hydrates et d'éviter la fusion des cristallites. Il peut même être judicieux de poursuivre le pompage en portant lentement la température du bain jusqu'à 100°C.



La suite de la préparation de nos catalyseurs ne diffère plus essentiellement des méthodes classiques. La décomposition thermique des nitrates et la réduction des oxydes obtenus se font aux températures les plus basses possible.

1. *Oxydation catalytique du graphite.* — Notons que, dans ce cas, le métal catalyse l'oxydation de son propre support. Parmi les nombreux métaux catalyseurs de cette oxydation, nous avons choisi l'argent en raison de la connaissance du point d'eutexie de la solution aqueuse de nitrate ( $-7,5^{\circ}\text{C}$ ).

Une teneur de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  at.g Ag est introduite par la technique précédente dans un premier échantillon de 1 g de graphite. A la température de  $436^{\circ}\text{C}$ , la vitesse d'oxydation observée est de  $1,2 \cdot 10^{-3}$  at.g C/h.

Dans un second essai, la dose de  $1,9 \cdot 10^{-3}$  at.g Ag est introduite dans un échantillon de 1 g du même graphite, par imprégnation et dessiccation à l'étuve. Pour obtenir la même vitesse que précédemment, la température doit être élevée de  $70^{\circ}$  alors que la quantité de métal est de 27 % supérieure.

L'extrapolation, à  $506^{\circ}\text{C}$ , de la vitesse obtenue pour le premier échantillon (énergie d'activation de 38 kcal/mole), conduit à une valeur quinze fois supérieure à celle obtenue, à cette température, pour le second échantillon (à masse de métal identique).

2. *Déshydrogénation catalytique du butanol secondaire.* — Nous avons choisi comme support, un noir de carbone graphité (sphéron 6 de Godfrey L. Cabot), en raison de son inertie chimique, de sa conductibilité thermique élevée et de sa grande surface ( $110 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Les métaux catalyseurs sont le nickel et le cuivre, introduits sous forme de nitrates dont les points d'eutexie respectifs se situent à  $-30$  et  $-23^{\circ}\text{C}$ .

Par lyophilisation, à  $-35$  et  $-30^{\circ}\text{C}$  respectivement, nous avons préparé deux catalyseurs au nickel et au cuivre : Ni I et Cu I. La décomposition thermique s'effectue, sous courant d'azote purifié, dans le réacteur, aux températures de  $250^{\circ}\text{C}$  pour le cuivre et  $300^{\circ}\text{C}$  pour le nickel, puis la

TABLEAU I.

*Caractéristiques des catalyseurs  
utilisés pour la déshydrogénation de l'alcool butylique secondaire.*

Catalyseur.	Poids du support (g).	Poids du métal (mg).	Nombre d'atomes-gramme de métal ( $\cdot 10^3$ ).	Degré de recouvrement (*) (%).
Ni I (lyophilisé).....	2	84	1,43	14
Ni II (non lyophilisé).....	1	300	5,04	110
Cu I (lyophilisé).....	2	160	2,46	27
Cu II (non lyophilisé).....	2	160	2,46	27
Cu III (non lyophilisé).....	4	320	4,93	27

(\*) Les degrés de recouvrement ont été calculés en rapportant la surface occupée par le métal à la surface totale de l'échantillon (la surface d'un atome de nickel ou de cuivre a été prise égale à  $10 \text{ \AA}^2$ ).



réduction des oxydes est assurée par un courant d'hydrogène à 180 et 250°C respectivement.

Des catalyseurs au nickel, Ni II, et au cuivre, Cu II et Cu III, ont été préparés par imprégnation et pompage de l'eau à la température d'un bain réfrigérant (glace et sel), trop élevée pour provoquer la congélation de la solution. Pour ces derniers catalyseurs, la dessiccation est immédiatement suivie de la décomposition des nitrates à 350°C.

Le tableau I donne les caractéristiques des catalyseurs préparés.

L'efficacité de ces catalyseurs a été éprouvée dans une nouvelle détermination de la constante d'équilibre de la déshydrogénation de l'alcool butylique secondaire <sup>(2)</sup>.

Une étude expérimentale directe de cet équilibre a été effectuée par Kolb et Burwell <sup>(3)</sup>, Cubberley et Mueller <sup>(4)</sup>. Les premiers auteurs utilisent 5 cm<sup>3</sup> d'un catalyseur de cuivre à 0,5 % de nickel, préparé par coprécipitation des carbonates (à partir des nitrates), chauffage à 250°C, et après mélange des oxydes à 6 % de graphite, broyage et tamisage (0,7 à 0,83 mm). L'oxyde est réduit *in situ* par un mélange N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (5/1). Bien que les auteurs déclarent que l'adjonction du nickel augmente considérablement l'activité de leurs catalyseurs, ils n'obtiennent l'équilibre qu'à partir de 146°C.

Les seconds auteurs utilisent un catalyseur à base de cuivre et de magnésie déposés sur pierre ponce (particules de 2,4 à 3,3 mm). Malgré l'utilisation de 100 cm<sup>3</sup> d'un tel catalyseur, l'équilibre n'est atteint qu'au-delà de 172°C.

On emploie ici la méthode dynamique en saturant un courant d'azote (débit : 1,5 à 3 l/h) par l'alcool (pression partielle de 60 à 80 mm de mercure).

Alors que Ni I permet l'obtention de l'équilibre depuis la température la plus basse qu'il ait été possible d'utiliser (60°C) et jusqu'à 140°C (température au-delà de laquelle des réactions parasites prennent naissance), Ni II qui comporte presque quatre fois plus de nickel ne permet jamais l'atteinte de l'équilibre, car à moins de 100°C, la teneur en hydrogène obtenue est inférieure de 10 % à celle de l'équilibre, tandis que les réactions parasites deviennent prépondérantes au-delà de cette température.

Cu I, Cu II et Cu III permettent l'atteinte de l'équilibre aux températures respectives de 150, 182 et 160°C. Il convient de remarquer ici que l'approche de l'équilibre est de nature à diminuer la dissemblance des catalyseurs. Le tableau suivant illustre ce point en indiquant, à deux températures différentes, la vitesse globale d'apparition de l'hydrogène (exprimée en unité arbitraire) pour les catalyseurs Cu I et Cu III, ainsi que le rapport de leur activité pour une même masse de métal.

TABLEAU II.

*Comparaison de l'activité des catalyseurs Cu I et Cu III*

Température (°C).....	100.	142.
Vitesse provoquée par Cu I.....	39	131
Vitesse provoquée par Cu III.....	15	107
Rapport d'efficacité.....	5,2	2,5



La lyophilisation apparaît donc comme une méthode très intéressante, et inexploitée jusqu'ici, de préparation de catalyseurs sur support. L'intérêt de tels catalyseurs ne réside pas seulement dans leur grande activité, mais aussi dans leur reproductibilité. Cette méthode peut être étendue à l'étude de nombreuses réactions catalysées par les différents métaux utilisés en catalyse hétérogène.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) H. AMARIGLIO, *Thèse*, Nancy, 1962.

(<sup>2</sup>) Article à paraître.

(<sup>3</sup>) H. J. KOLB et R. L. BURWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1086.

(<sup>4</sup>) A. H. CUBBERLEY et M. B. MUELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1149.

(*Faculté des Sciences de Nancy  
et École Nationale Supérieure des Industries chimiques,  
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)



CATALYSE ORGANIQUE. — *Oxydation du butène-1 sur une série de catalyseurs  $V_2O_5$ - $MoO_3$ . Étude de la sélectivité.* Note (\*) de MM. MICHEL BLANCHARD et JEAN-CLAUDE DELGRANGE, transmise par M. Paul Pascal.

L'oxydation catalytique du butène-1 par l'air à 400°C a été étudiée sur une série de catalyseurs oxydes de vanadium-oxyde de molybdène. La sélectivité en acide maléique et l'activité ont été déterminées pour montrer que les valeurs maximales sont obtenues avec des mélanges d'oxydes contenant environ 25 % de  $MoO_3$  (composition molaire). Les catalyseurs isomérisent l'hydrocarbure et cette même teneur en oxyde de molybdène donne le plus grand taux d'isomérisation.

L'oxydation catalytique du butène-1 est une réaction, dont la sélectivité varie avec la nature du catalyseur utilisé. Sur des mélanges d'oxyde de bismuth et d'oxyde de molybdène, on obtient essentiellement du butadiène <sup>(1)</sup>; avec les oxydes de cuivre, des aldéhydes et des cétones <sup>(2)</sup>, et sur  $V_2O_5$ - $MoO_3$  de l'acide maléique <sup>(3)</sup>. C'est cette dernière série que nous avons étudiée pour déterminer la sélectivité en acide maléique en fonction de la composition de la masse active.

Tous les catalyseurs ont été préparés par dépôt sur alumine  $\alpha$  non poreuse <sup>(4)</sup> et dans des proportions variables. Les oxydes de vanadium ont été obtenus à partir de métavanadate d'ammonium, et l'oxyde de molybdène à partir d'acide molybdique <sup>(5)</sup>.

TABLEAU I.

Catalyseur n°	Pourcentages pondéraux.				% molaire de $MoO_3$ dans la masse active.
	$Al_2O_3$ .	$V_2O_5$ .	$V_2O_4$ .	$MoO_3$ .	
1 a . . . . .	87,18	11,15	1,67	0	0
3 . . . . .	86,92	8,74	1,70	2,64	24
6 . . . . .	86,6	7,6	1,90	3,9	33,3
5 . . . . .	88,59	4,1	0,85	6,46	62
4 . . . . .	88,24	2,14	0,42	9,2	82,5
2 . . . . .	88,8	0	0	11,2	100

Pour mesurer la sélectivité et l'activité de ces différents catalyseurs, certaines conditions opératoires ont été maintenues constantes : le rapport masse active/support, la dilution avec de l'alumine pour diminuer les effets thermiques, la température fixée à  $405 \pm 5^\circ C$  par immersion du réacteur en pyrex dans un bain de sel fondu, et le rapport molaire air/butène fixé à  $32 \pm 1$ . Le choix du pyrex évite les effets de paroi que nous avons mis en évidence avec un réacteur en acier inoxydable : dans ce cas, en effet, la production de  $CO_2$  est beaucoup plus importante.

Les gaz sortant du réacteur sont d'abord refroidis dans un condenseur qui arrête l'eau formée, l'acide maléique et le formol. Ils passent ensuite



1202 — Série C C. R. Acad. Sc. Paris, t. 262 (18 avril 1966).

dans une série de pièges à air liquide qui trappent les produits carbonylés. L'acide maléique est dosé par gravimétrie du maléate de baryum, et l'acide acétique par différence avec l'acidité totale : nous avons, en effet, vérifié par chromatographie sur papier qu'il n'y avait pas d'autres acides formés (6). Les composés carbonylés sont récupérés par dissolution dans du benzène ou du toluène et dosés par chromatographie en phase vapeur sur une colonne de réoplex : l'acroléine et l'éthanal sont les constituants

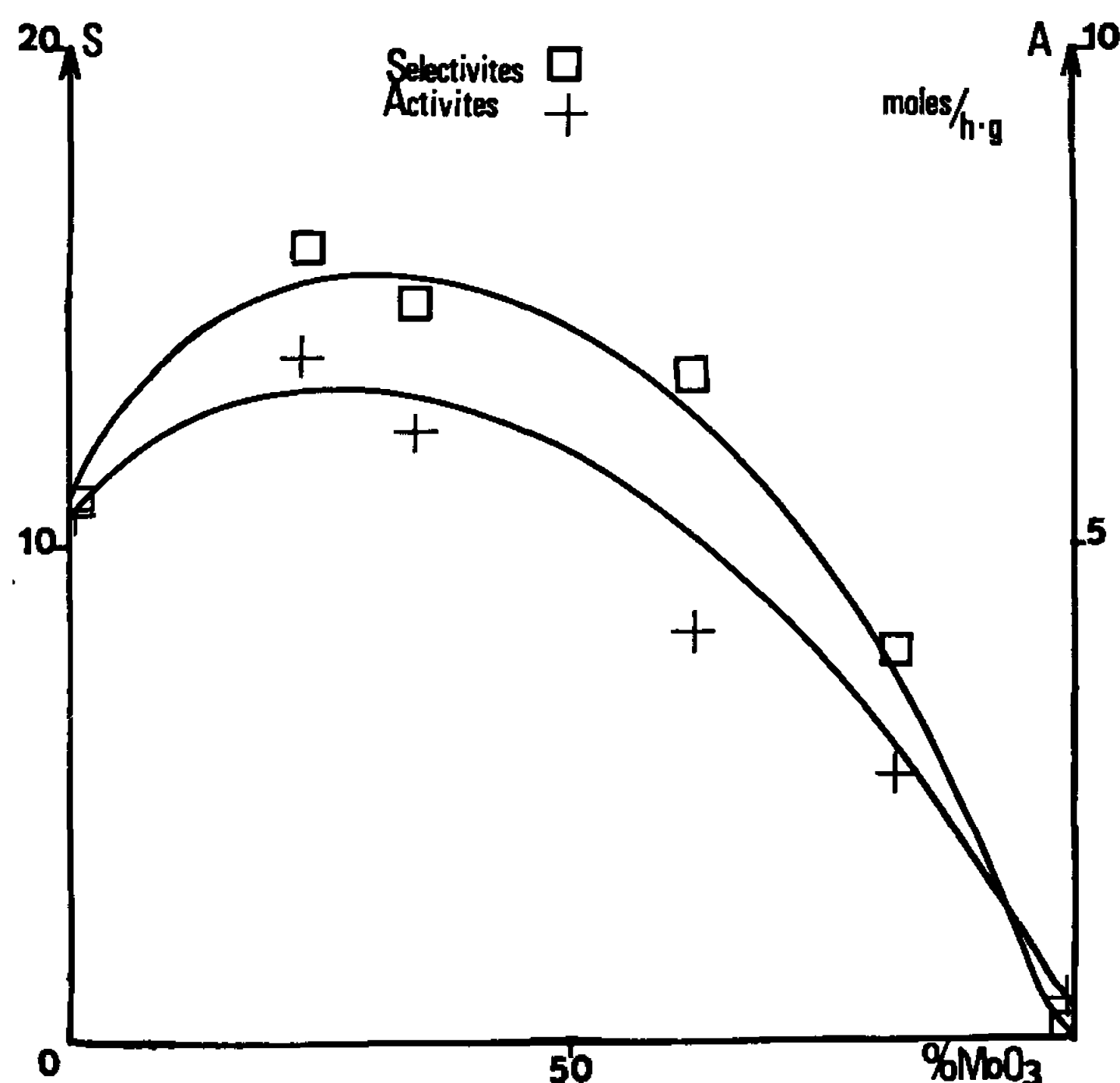


Fig. 1.

principaux de cette fraction : nous les avons identifiés par chromatographie de leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones, et isolés par chromatographie préparative. Les gaz sont séparés sur deux colonnes en série : H. M. P. A. et tamis moléculaire 13 X.

TABLEAU II.

Catalyseur n° 6. Température : 405°C. Masse active : 1,4 g. Air/butène-1 : 32.

Débit de butène (moles.h <sup>-1</sup> ).10 <sup>2</sup> .	% butène-1.	% butène-2 ( <i>cis</i> et <i>trans</i> ).	% CO.	% CO <sub>2</sub> .	% acide maléique (T. T. U.).	% acide acétique.	% C=O.	T. T. G.
17. ....	52	7	17,3	9,25	7,45	2,05	4	48
15. ....	45	7,8	17,3	8,7	8,3	3,7	4,3	55
11,4. ....	38	8,5	23	9,9	8,9	3,5	7	62
10,9. ....	37	8,5	20,6	9,6	9	2,8	7,6	63
7,23. ....	22,5	11	25	12	11,4	6,6	6,2	77,5



De ces dosages, on déduit le bilan carbone de la réaction et l'on caractérise chaque catalyseur par les valeurs suivantes :

Le taux de transformation global (T. T. G.) est le pourcentage du butène-1 introduit qui a été transformé. Les isomères sont comptés comme des produits de réaction.

Le taux de transformation utile (T. T. U.) est le pourcentage de butène-1 introduit transformé en acide maléique.

La courbe  $T. T. U. = f(T. T. G.)$  est sensiblement une droite dont la pente donne la sélectivité. Pour le catalyseur ci-dessus,  $S = 14,8 \%$ .

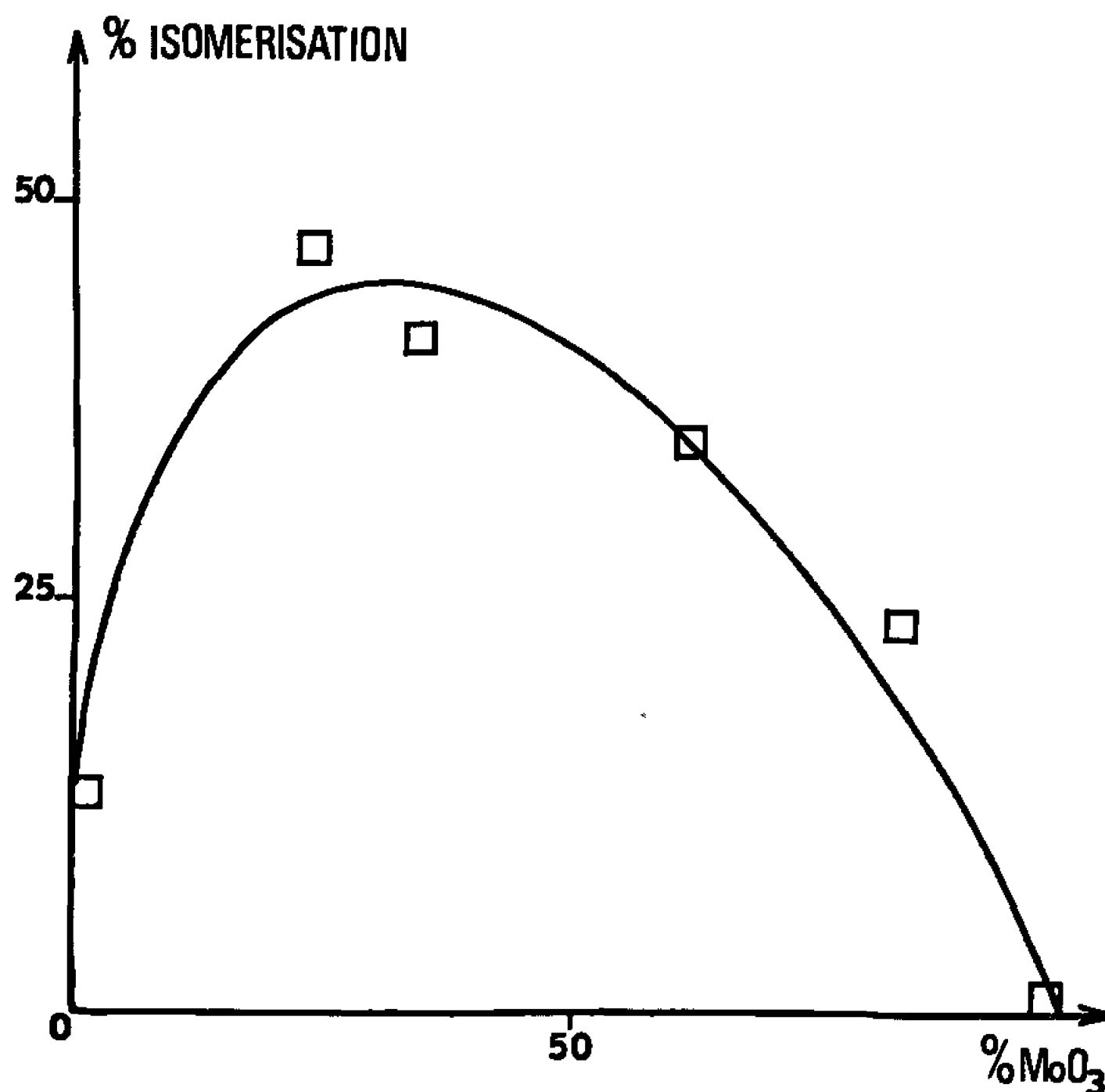


Fig. 2.

On constate aussi que le catalyseur ne se désactive pas : les points correspondant aux valeurs du tableau II ont été relevés dans un ordre arbitraire, et, à débit d'hydrocarbure identique, on retrouve les mêmes analyses.

L'activité est mesurée par la vitesse initiale ( $\text{moles} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ). La figure 1 montre la variation de la sélectivité et de l'activité en fonction du pourcentage molaire en  $\text{MoO}_3$ . Les deux courbes passent par un maximum qui se situe aux environs de 25 %. Cette valeur est identique à celle déjà trouvée pour l'oxydation du benzène (7).

Il faut cependant signaler que si les butènes-2 ne sont pas comptés comme des produits de la réaction, c'est-à-dire si l'on rapporte les produits d'oxydation au mélange des hydrocarbures, sans distinction de structure, la sélectivité varie peu et reste constante pour des teneurs en  $\text{MoO}_3$  allant de 24 à 62 %.



L'hypothèse de la formation d'un complexe allylique adsorbé <sup>(\*)</sup> explique cette isomérisation, qui est la seule réaction possible en l'absence d'air. Nous avons vérifié que le butène-1 dilué par de l'hélium s'isomérisise sur cette série de catalyseurs. Toutes les conditions restant identiques (400°C, hélium/hydrocarbure = 32, débit d'oléfine =  $10,7 \cdot 10^{-2}$  moles.h<sup>-1</sup>) la composition la plus active se situe aussi autour de 25 % en oxyde de molybdène comme le montre la figure 2. Cette isomérisation est le fait du catalyseur uniquement, car, dans les mêmes conditions, le support seul et la paroi sont absolument inactifs.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) C. R. ADAMS, H. H. VOGEL, C. Z. MORGAN et W. E. ARMSTRONG, *J. Catalysis*, 3, 1964, p. 387.

(<sup>2</sup>) N. I. POPOVA et F. A. MIL'MAN, *Kinetika i Kataliz*, 6, 1965, p. 944.

(<sup>3</sup>) R. H. BRETTON, SHEN-WU WAN et B. F. DODGE, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 594.

(<sup>4</sup>) Fournie par la Compagnie des Meules Norton.

(<sup>5</sup>) J. E. GERMAIN, F. GASCHKA et A. MAYEUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1445.

(<sup>6</sup>) Ces analyses ont été faites dans le Service de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lille (Pr. Montreuil).

(<sup>7</sup>) I. I. IOFFE, *Kinetika i Kataliz*, 3, 1962, p. 194.

(<sup>8</sup>) W. M. SACHTLER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 82, 1965, p. 243.

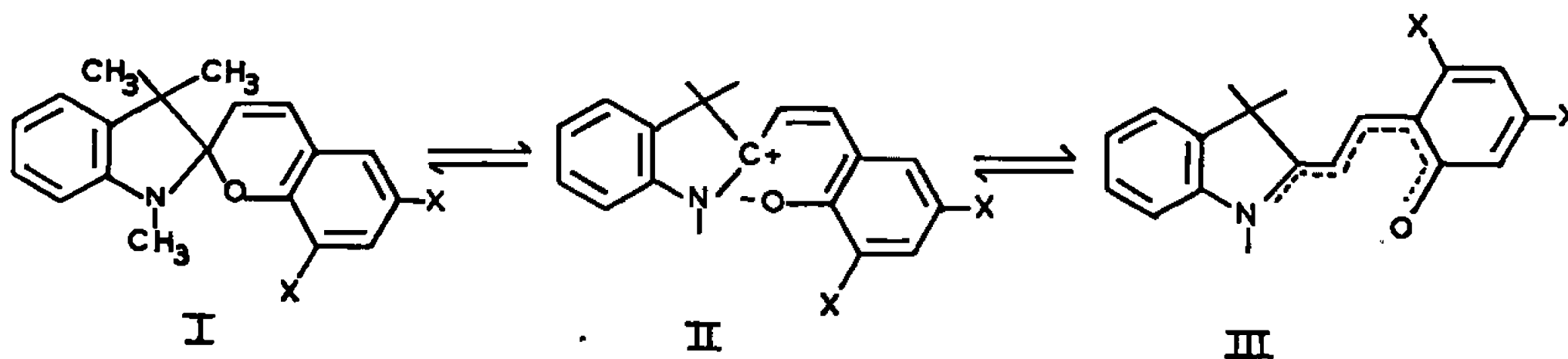
(Groupe de Catalyse : Laboratoire associé au C. N. R. S.,  
Service de Chimie appliquée et Chimie de la Houille,  
Faculté des Sciences,  
104, rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.)



PHOTOCHEMIE. — *Étude des mécanismes électroniques induits par excitation optique de dérivés spiro-pyranes : Expériences de luminescence.* Note (\*) de MM. CLAUDE BALNY et PIERRE DOUZOU, présentée par M. Francis Perrin.

La présente Note rapporte les résultats observés par l'étude de la luminescence de dérivés spiro-pyranes photochromes expérimentés en milieu rigide à la température de l'azote liquide. Ces résultats permettent de proposer un mécanisme électronique dont l'étude magnétique fera l'objet d'une étude ultérieure.

1. *Position du problème.* — Les dérivés spiro-pyranes font partie de la classe des substances photochromes, c'est-à-dire qu'ils changent réversiblement de « couleur » sous l'action de radiations ultraviolettes <sup>(1)</sup>. Le cycle photochimique réversible ainsi décrit par ces molécules a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux, et en ce qui concerne les dérivés spiro-pyranes, l'interprétation qu'on donne de leur réaction repose sur les mécanismes rapportés dans le schéma ci-dessous :



Le dérivé I (benzo-spiropyran éventuellement substitué) absorbe et subit une rupture de liaison  $\text{C}^{\text{2'}}\text{O}^{\text{1'}}$  (II) qui précède « l'ouverture »

du cycle pyranique et l'isomérisation de la chaîne aliphatique qui en résulte (III).

L'expérience montre que ces réactions sont thermo-réversibles. Ainsi, le photochromisme se présente comme une réaction monomoléculaire. Ses principales caractéristiques sont pourtant influencées par les associations que contracte le dérivé photochrome <sup>(2)</sup> et l'interprétation même de certaines de ces caractéristiques n'exclue pas l'existence de réactions photochimiques bimoléculaires parasites des précédentes. En outre, le mécanisme électronique responsable des deux types de réactions est encore hypothétique.

Tels sont les principaux motifs qui nous ont incités à expérimenter le comportement électronique de certains dérivés, dans des conditions de milieu et de température différentes de celles utilisées pour déclencher le photochromisme.

Ces conditions devaient nous permettre d'observer des états électroniques métastables normalement dissimulés par la réaction photochrome qui en



procède, et dont la filiation reconstituée pourrait contribuer à une meilleure compréhension de la réaction normale et des réactions parasites éventuelles.

2. *Conditions expérimentales.* — Les dérivés spiro-pyranes substitués sont solubles dans les solvants polaires. Nous avons utilisé des solutions d'alcool absolu, d'éther-pentane-alcool dans des proportions 10-5-2 et 5-5-2 puis, à titre de comparaison des solutions de méthyleyclohexane-isopentane, donc non polaires, en proportions 2-1.

Ces solutions se solidifient sans cristalliser à la température de l'azote liquide (77°K) et peuvent être soumises à des dégazages successifs. Elles sont rigides et transparentes.

Ces propriétés permettent l'intervention de l'excitation optique dont les effets sont alors uniformes si l'on adopte un compromis entre la concentration du dérivé spiropyrane ( $10^{-4}$  M) et l'épaisseur de l'échantillon (1-2 mm).

La spectroscopie optique d'absorption et d'émission est également praticable et permet d'observer les réactions électroniques induites par l'excitation précédente et encore l'apparition et le déroulement de la réaction photochrome.

Nous étions particulièrement intéressés, dans la série d'expériences décrites ci-dessous, par le relevé et l'analyse des émissions de luminescence (fluorescence et phosphorescence). Nous avons utilisé un spectro-fluorophosphorimètre Aminco-Keirs, équipé d'un phosphoroscope nous assurant l'enregistrement de phosphorescences de durées de vie supérieures à 100 ms, et dont le déclin était relevé par une Caméra Polaroid montée sur un oscilloscope Tektronix 502.

Les échantillons soumis à ces mesures étaient contenus dans des sondes cylindriques de quartz de 3 mm de diamètre interne.

3. *Résultats.* — Les résultats que nous allons rapporter concernent deux dérivés que nous devons au Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain et plus précisément à son groupe d'études sur les substances photochromes.

Ces dérivés sont respectivement le triméthyl-1.3.3-indoline-2-spiro-2'-nitro-6'-benzo (*b*) pyrane (que nous désignerons par la lettre A), puis le triméthyl-1.3.3-indoline-2-spiro-2'-nitro-6'-méthoxy-8'-benzo (*b*) pyrane (que nous désignerons par la lettre B). Ces dérivés ont été très étudiés en tant que photochromes, notamment par C. Wippler et coll. <sup>(3)</sup> : ils répondent intensément et réversiblement à l'excitation optique ultraviolette dans différents systèmes solvants polaires et non polaires, polymères, etc., à la température ambiante.

La conversion structurale dont ils sont alors l'objet et qui est schématisée dans la figure 1 ci-dessus est à l'origine des changements réversibles de leur « couleur ».

Ces réactions ne s'accompagnent normalement d'aucune des émissions de luminescence qui permettent souvent le repérage des états excités



singulet et triplet les plus bas d'une molécule et de leur filiation éventuelle avec son comportement photochimique.

Par contre, dans les conditions expérimentales déjà définies et rappelons-le en milieu solvant polaire rigide à 77°K, l'excitation optique des dérivés A et B détermine une émission de phosphorescence dont les caractéristiques sont les suivantes :

1° *Spectres d'excitation et d'émission* : précision  $\pm 5$  m $\mu$  :

Dérivé A : Bandes d'excitation ( $\lambda_{\max}$ ) : (333 et 375) m $\mu$ ;

» d'émission ( $\lambda_{\max}$ ) : (470, 503, 535, 585) m $\mu$ .

Dérivé B : Bandes d'excitation ( $\lambda_{\max}$ ) : (335 et 385) m $\mu$ ;

» d'émission ( $\lambda_{\max}$ ) : (495, 530, 570) m $\mu$ .

(valeurs non corrigées du spectro-fluoro-phosphorimètre).

2° *Durées de vie* :

Dérivé A :  $\tau \sim 0,1$  s;

Dérivé B :  $\tau \sim 0,3$  s.

3° L'émission de phosphorescence se produit au détriment du changement de « couleur » et ne se manifeste plus lorsque les molécules sont colorées, phénomène qui survient à l'issue de quelques minutes d'irradiation ou encore par élévation de température qui fluidifie le milieu.

Aucune fluorescence n'est décelable, aussi bien dans les conditions où les dérivés excités se désactivent par phosphorescence sans se colorer que dans les conditions où ils se colorent.

4° Nous avons pu expérimenter dans les conditions précédentes le composé tétraméthyl-1.2.3.3-indoline qui constitue normalement (à l'état triméthyl) une des deux fractions des spiro-pyranes (*fig. 1*). Ce composé excité présente le spectre suivant :

Excitation : bandes culminant à 270 et 305 m $\mu$ .

Émission : bandes culminant à 420 m $\mu$ .

Durée de vie de la phosphorescence : 4,5 s en solution éther-pentane-alcool 5-5-2.

On relève également une émission de fluorescence.

La seule conclusion que nous tirerons de l'exposé de ces résultats concerne l'existence d'un processus de transfert d'excitation de la fraction indoline vers la fraction benzopyrane, et le fait que l'émission de luminescence qui en résulte se produit quand l'ouverture du cycle pyranique et l'isomérisation de ses liaisons ne sont pas possibles (<sup>4</sup>).

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) G. H. BROWN et W. G. SHAW, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 11, 1961, p. 2.

(<sup>2</sup>) P. DOUZOU et C. WIPPLER, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1409.

(<sup>3</sup>) J. C. METRAS, M. MOSSE et C. WIPPLER, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 659; J. BERNARD, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1966.

(<sup>4</sup>) Travail effectué en exécution d'un contrat passé avec la Direction des Recherches et Moyens d'essais.



PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par diffraction des rayons X de l'action de l'eau sur les fils d'alcool polyvinylique*. Note (\*) de M. PHILIPPE FAYET, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude des variations sous l'action de l'eau des paramètres des mailles de fils d'alcool polyvinylique est effectuée en relation avec la résistance à l'eau chaude des fils. Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  des mailles des divers échantillons sont variables selon le passé des fils. En présence d'eau, ces paramètres tendent vers des mêmes valeurs aux températures de début de retrait dans l'eau.

Le retrait et la dissolution dans l'eau des fils d'alcool polyvinylique (P. V. A.) se produisent à des températures variables selon les traitements thermiques et mécaniques qu'ils ont subis. L'étirage à chaud et le traitement de rétraction ultérieur améliorent la résistance à l'eau chaude et retardent le début du retrait des fils dans l'eau. Après ces opérations, on obtient un meilleur ordre cristallin et des variations éventuelles de maille que nous nous sommes proposés de relier à la résistance à l'eau.

Au cours du gonflement du P. V. A. par l'eau, Yasuo Sone <sup>(1)</sup> ne constate pas de variation de la maille. Plus récemment, K. Miyasaka et K. Makizima <sup>(2)</sup> ont étudié l'action de l'eau sur la maille du P. V. A. à température ordinaire en fonction du temps d'immersion et ont constaté que le paramètre  $a$  décroissait et le paramètre  $c$  augmentait pour atteindre des valeurs stables après quelques minutes.

Les échantillons des fils P. V. A. utilisés ont été filés à sec et étirés à 500 % à 215°C à faible vitesse (échantillons A.) D'autres qui ont subi le même étirage ont été ultérieurement rétractés de 20 % à 232°C (échantillons B). On obtient pour les premiers le retrait dans l'eau de 10 % dès la température de 24°C et pour les seconds à 88°C seulement. La diffraction des rayons X a été effectuée, soit avec la méthode photographique en rayonnement filtré, soit au diffractomètre avec un montage par transmission utilisant un rayonnement strictement monochromatique; les échantillons étaient maintenus en présence d'eau à des températures variables régulées.

Lorsque la température atteint celle qui caractérise le retrait de 10 % dans l'eau, les clichés montrent une désorientation notable qui s'accroît rapidement avec l'élévation de température. En même temps, les pics de diffraction deviennent de plus en plus flous et n'autorisent plus de mesures précises de paramètres; par conséquent, les mesures des paramètres  $a$ ,  $c$  et  $\beta$  n'ont été effectuées que jusqu'à cette température, c'est-à-dire 24°C pour les échantillons A et 88°C pour les échantillons B; ces mesures ont été obtenues au moyen des interférences (100), (101), (002) et (020), les erreurs absolues étant de 0,01 Å sur la valeur du paramètre  $a$ , 0,001 Å sur celle de  $b$ , 0,008 Å sur celle de  $c$  et 20' sur celle de  $\beta$ .



Les échantillons initiaux à sec ont donné les résultats suivants (moyenne de trois mesures) :

	$a$ (Å).	$b$ (Å).	$c$ (Å).	$\beta$ .	Température (°C).
Pour A.....	7,84	2,533	5,51	91°30'	25
» B.....	7,815	2,533	5,48	91°55'	25

Pour ces deux échantillons, la position du halo, dont le sommet correspond approximativement à  $d = 4,51$  Å, ne varie pas de façon discernable; par contre, à la condition de s'adresser à la même masse de matière diffractante, on constate que le halo relatif à l'échantillon B est nettement plus intense que celui qu'on observe pour l'échantillon A.

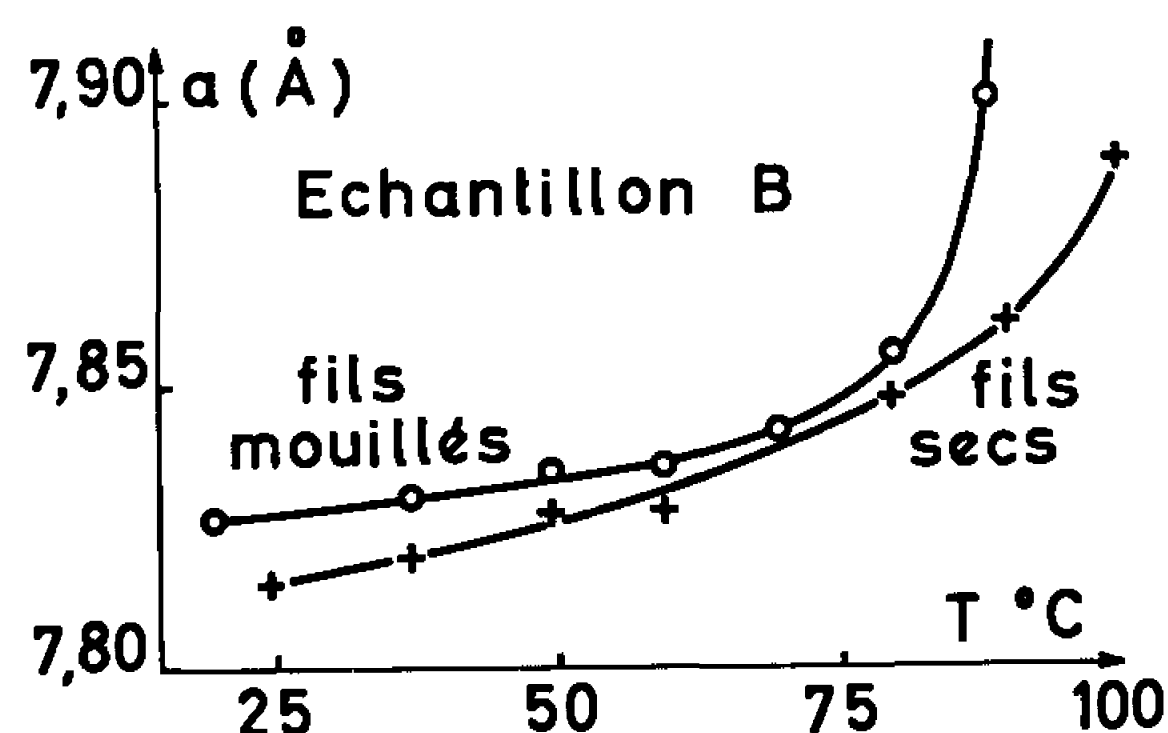


Fig. 1.

Les clichés de rayons X révèlent que l'eau affecte les régions amorphes et ordonnées des fils : en effet, pour les deux échantillons, le halo s'élargit puis disparaît et seule subsiste la diffusion due à l'eau qui a pénétré entre les fils. Les pics de diffraction dont les zones ordonnées sont responsables changent de position et d'intensité, le rapport  $I_{(101)}/I_{(10\bar{1})}$  diminuant, et l'équilibre est atteint après quelques minutes.

Les mesures montrent que dans la direction de l'axe de fibre (suivant l'axe  $b$ ) aucun changement n'est perceptible entre fils mouillés et fils secs; par contre, les paramètres  $a$ ,  $c$  et  $\beta$  varient pour les deux échantillons mouillés; on obtient à la température de 24° :

	$a$ (Å).	$c$ (Å).	$\beta$ .	Température (°C).
Échantillon A.....	7,90	5,54	91°40'	24
» B.....	7,83	5,52	91°58'	24

Cette température de 24°C correspond à un retrait dans l'eau de 10 % de l'échantillon A; au-delà, les diagrammes ne permettent plus de mesures. Pour les échantillons B, les mesures ont été effectuées jusqu'à la température de retrait de 10 % (soit 88°C) à sec et en présence d'eau. La figure 1 montre les variations de  $a$  et la figure 2 celles de  $c$ .



A 88°C, on observe les paramètres :

	$a$ (Å).	$c$ (Å).	$\beta$ .	Température (°C).
Échantillon B.....	7,90	5,54	92°	88

On vérifie que pour leur température de retrait de 10 %, les deux échantillons ont des mailles pratiquement identiques. Nous avons étendu nos mesures à des échantillons présentant des taux d'étirage et de rétraction différents de ceux relatifs aux échantillons A et B, les températures et les conditions des traitements thermiques éventuels étant invariables. Leurs paramètres initiaux ne sont pas identiques : pour ceux qui ont été étirés et rétractés à des taux variables,  $a$  varie entre 7,79 et 7,83 Å et  $c$  entre

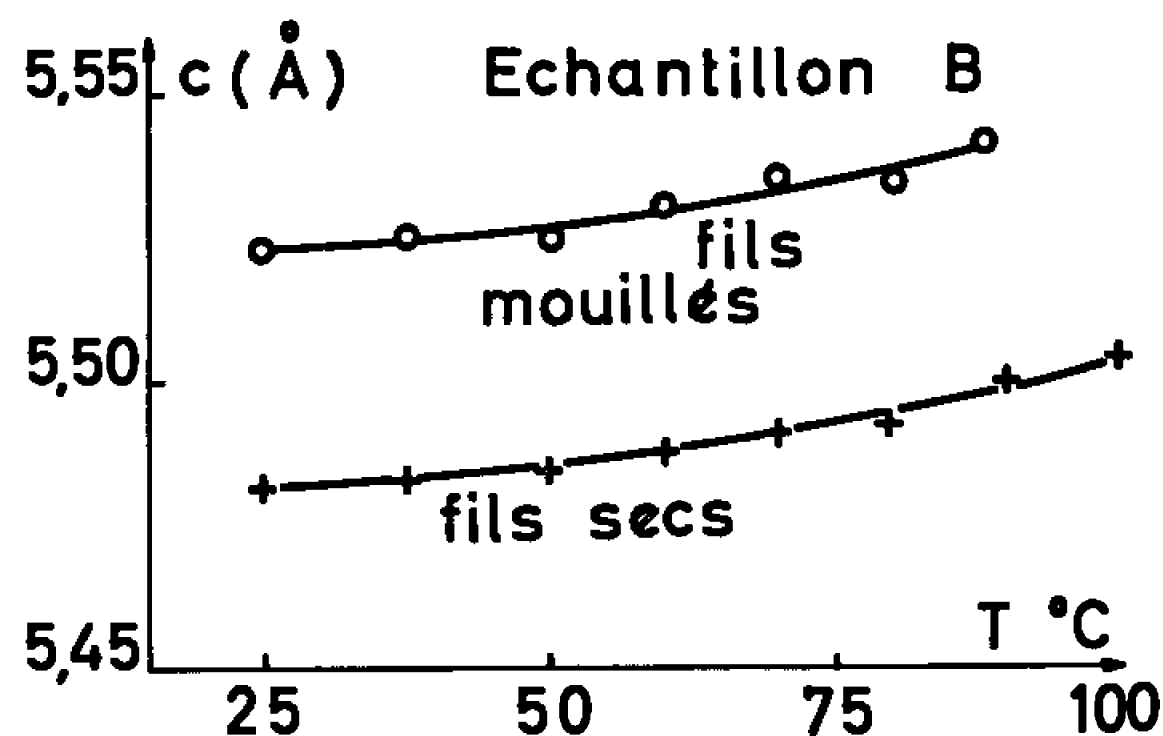


Fig. 2.

5,48 et 5,50 Å; pour les échantillons étirés mais non rétractés,  $a$  varie entre 7,83 et 7,90 Å et  $c$  entre 5,50 et 5,52 Å.

Pour tous ces échantillons, on constate que, par action de l'eau, les paramètres augmentent; mesurés à la température de retrait de 10 %, ils tendent vers des valeurs proches de celles qui ont été indiquées pour A et B, soit  $a = 7,90$  Å et  $c = 5,54$  Å.

Il semble donc qu'une relation puisse être établie entre les valeurs de  $a$  et  $c$  et la tenue à l'eau des échantillons : les mailles de plus grand volume, atteignant plus rapidement les dimensions de la maille indiquée pour un retrait de 10 %, se rétractent dans l'eau à des températures plus faibles, ce qui est confirmé par la mesure des températures de retrait de 10 %.

Les résultats de nos mesures des paramètres de la maille de P. V. A. en présence d'eau diffèrent de ceux des auteurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], mais les mailles de nos échantillons conditionnés à sec et à température ordinaire sont tout à fait variables selon le passé de l'échantillon.

A température ordinaire, certains échantillons non rétractés manifestent un début de retrait dans l'eau que les fils rétractés ne subissent pas. Il importait donc de mesurer les dimensions des mailles en présence d'eau



pour un comportement comparable des fils, c'est-à-dire à une température où le retrait dans l'eau est le même : pour un retrait de 10 %, les mailles des divers échantillons tendent vers des valeurs sensiblement équivalentes.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) Y. SONE, *Swelling of Polyvinyl Alcohol*, Symposium d'Osaka, novembre 1955.

(<sup>2</sup>) K. MIYASAKA et K. MAKIZIMA, Communication orale, *Seni Gatsukaï*, Gifu, 9-10 novembre 1964.

(Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques,  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine  
et Centre de Recherches de la Société Rhodiaceta,  
45, rue du Sergent-Michel-Berthet, Lyon, 9<sup>e</sup>, Rhône.)



PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le deuxième coefficient du viriel  $A_2$  des solutions benzéniques de polystyrènes de poids moléculaires très bas.* Note (\*) de MM. PIERRE CALLOT et ALBERT BANDERET, présentée par M. Georges Champetier.

Il semble bien que le deuxième coefficient du viriel de solutions benzéniques de polystyrène est une fonction décroissante du poids moléculaire même pour le di et le trimère. Les valeurs très faibles, voir négatives signalées dans la littérature semblent devoir être imputées à des mesures de précision insuffisante ou à des calculs d'approximation trop grossière.

Dans l'étude des solutions macromoléculaires diluées, il est commode d'exprimer le potentiel thermodynamique du solvant sous forme d'un développement en série de puissances de la concentration  $c$  en grammes par centimètre cube du soluté.

$$\mu_0 = \mu_{00} - RTV_0 \frac{c}{M} - RTV_0 A_2 c^2.$$

C'est sur le coefficient  $A_2$  que se concentre l'attention des théoriciens. Il convient donc d'établir expérimentalement la relation liant  $A_2$  au poids moléculaire  $M$  du soluté. En particulier plusieurs auteurs <sup>(1)</sup> ont étudié les termes inférieurs de la série des polystyrènes en solution benzénique. De l'avis général,  $A_2$  est une fonction décroissante de  $M$  sensiblement hyperbolique.

Toutefois, il a été signalé <sup>(2)</sup> que le trimère a un coefficient  $A_2$  négatif.

A l'occasion d'autres recherches, nous avons été amenés à faire des mesures assez précises pour pouvoir infirmer ce point-là.

A l'aide d'un montage particulier <sup>(3)</sup> nous avons étudié par cryoscopie des solutions benzéniques de 2.4-diphénylpentane et de quelques autres produits devant servir de référence.

Ce montage est conçu pour mesurer la pente de  $\Delta T/e$  en fonction de  $c$ , pente dont on déduit  $A_2$ .

Nous sommes donc attachés à éliminer les causes d'erreur systématiques sur l'abaissement cryoscopique, fonctions de cet abaissement cryoscopique lui-même.

Lors d'une mesure on réalise une série d'équilibres entre les cristaux de solvant et des solutions de concentrations croissantes, obtenues par additions successives de soluté. La quantité de solvant à l'état liquide est déterminée au début de l'expérience avec une précision de 1 %. Ensuite tout au long de la mesure (2 à 3 h) les fuites thermiques compensent l'énergie apportée par l'indispensable agitation. Il est en outre tenu compte des chaleurs de fusion et de dilution du soluté introduit et des variations de température de l'ensemble par suite des abaissements cryoscopiques.



Ainsi une précision de 1 ‰ est atteinte sur les variations de  $c$  au cours d'une mesure. La précision obtenue sur la pente de  $\Delta T/c$  est supérieure à celle fournie par une série de déterminations indépendantes.

Enfin, force est de renoncer à l'approximation usuelle qui consiste à exprimer l'abaissement cryoscopique par

$$-\Delta T = \frac{RT_0^2}{L} \frac{V_0}{M} c + \frac{RT_0^2}{L} A_2 c^2$$

et d'écrire plus rigoureusement

$$-\Delta T = \frac{RT_0 T}{L} \frac{V_0}{M} c + \frac{RT_0 T}{L} A_2 c^2,$$

$T_0$  désignant la température absolue de fusion du solvant pur et  $T$  la température d'équilibre entre le solvant cristallisé et la solution.

Nous avons ainsi obtenu pour des solutions benzéniques de concentration inférieure à 2 ‰ :

Composé.	$A_2$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-2</sup> ).
Diphényle.....	$2.10^{-4}$
1.2-diphényléthane.....	$5.10^{-4}$
2.4-diphénylpentane.....	$4,9.10^{-3}$

On peut par ailleurs déduire des résultats de J. Pouchly et coll. <sup>(4)</sup> pour le système 1.3-diphénylbutane-benzène la valeur  $A_2 = 4,1.10^{-3}$  cm<sup>3</sup>.g<sup>-2</sup>.

L'ensemble de ces résultats semble prouver que le coefficient  $A_2$  du dimère du styrène se place bien sur la courbe donnant  $A_2$  en fonction du poids moléculaire <sup>(5)</sup> et qu'il n'y a pas d'anomalie aux D. P. 2 et 3 comme il a pu sembler <sup>(2)</sup>.

(\*) Séance du 13 avril 1966.

<sup>(1)</sup> G. V. SCHULTZ et A. HORBACH, *Z. Physik. Chem.*, 22, 1959, p. 377; G. V. SCHULTZ et H. MARZOLPH, *Z. Elektrochem.*, 58, 1954, p. 211; A. KEMP et H. PETERS, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1942, p. 1097.

<sup>(2)</sup> H. SOTOBAYASHI et K. UEBERREITER, *Z. Elektrochem.*, 67, 1963, p. 178.

<sup>(3)</sup> Article à paraître.

<sup>(4)</sup> J. POUCHLY, J. BIROS, K. SOLC et J. VONDREJSOVA, *Colloque international sur les Macromolécules*, Prague, septembre 1965.

<sup>(5)</sup> H. SOTOBAYASHI et K. UEBERREITER, *J. Polymer. Sc.*, A, 2, 1964, p. 1257.

(Collège Scientifique Universitaire de Mulhouse, Haut-Rhin.)



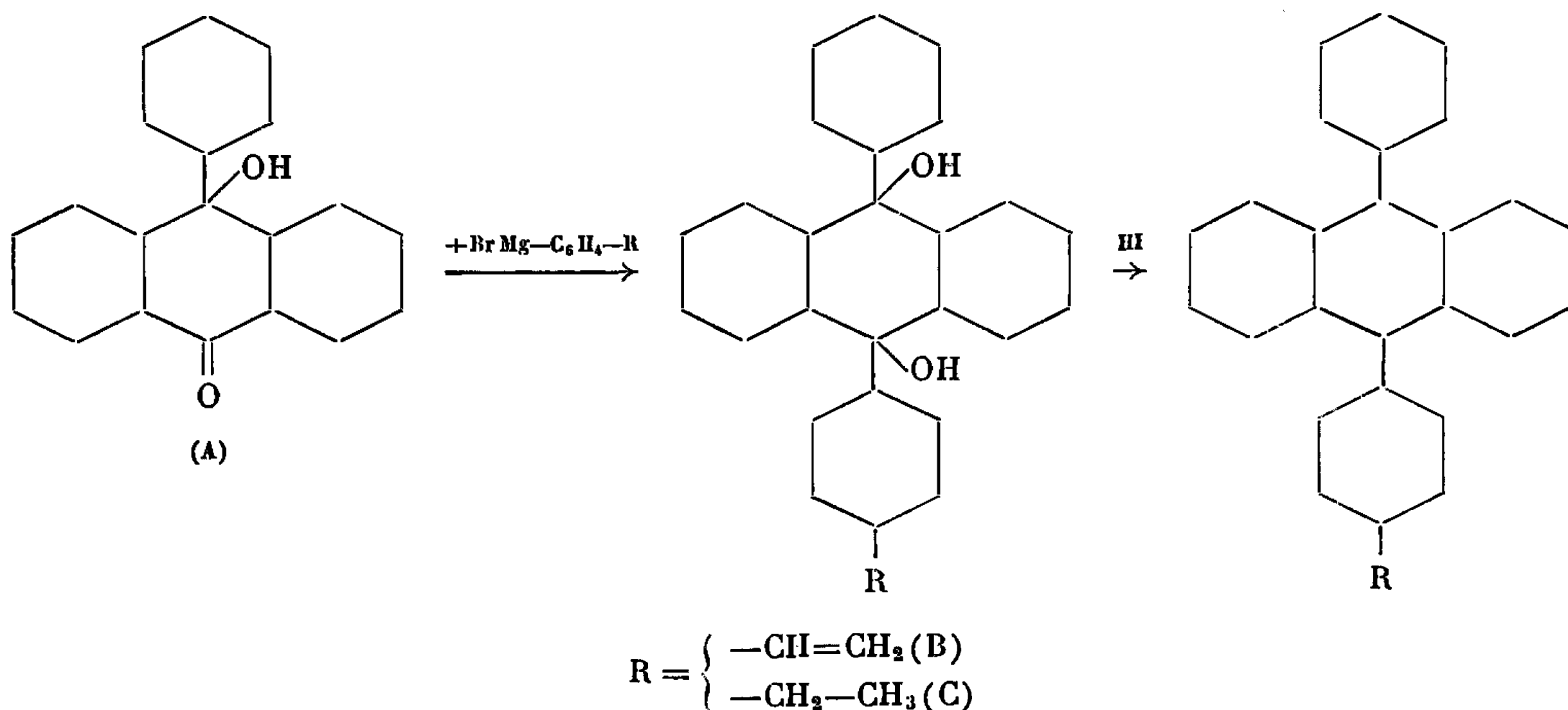
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et polymérisation du phényl-9 p-vinyl-phényl-10 anthracène*. Note (\*) de MM. JACQUES PARROD et GUY MEYER, présentée par M. Georges Champetier.

Le phényl-9 p-vinyl-phényl-10 anthracène et le phényl-9 p-éthyl-phényl-10 anthracène ont été préparés par action respective des bromures de p-vinyl-phényl-magnésium et de p-éthyl-phényl-magnésium sur le phényloxanthranol, puis réduction des diols formés au moyen de HI. La chromatographie sur gel de silice est un excellent moyen de purification. Le premier de ces composés se polymérise sous l'influence de l'azoisobutyronitrile à 80°C. Mélangé au styrène, il donne un copolymère.

Les recherches de Ch. Moureu et Ch. Dufraisse et de leur école, ont révélé les composés photoxydables, et mis en évidence leur curieuse propriété d'absorber, en solution, l'oxygène sous l'influence de la lumière, puis de le restituer par chauffage, quelquefois avec luminescence <sup>(1)</sup>.

Ceux qui ont été décrits appartiennent à la chimie ordinaire; cependant, la réunion sur une chaîne macromoléculaire de motifs élémentaires, de cette espèce, pourrait faire apparaître par le jeu de leurs interactions, des caractères nouveaux. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué la synthèse du phényl-9 p-vinyl-phényl-10 anthracène (B), celles de son polymère et de son copolymère avec le styrène; le phényl-9 p-éthyl-phényl-10 anthracène (C) a été préparé, lui aussi, comme terme de comparaison.

Les procédés que nous avons employés s'inspirent de ceux qui conduisent au diphényl-9,10 anthracène <sup>(2)</sup>. Le phényloxanthranol (A) est traité soit par le bromure de p-vinyl-phényl-magnésium, soit par le bromure de p-éthyl-phényl-magnésium :



Les composés respectivement formés portent deux hydroxyles qu'on élimine par réduction, au moyen de l'acide iodhydrique.



*Phényl-9 p-vinyl-phényl-10 anthracène.* — Le magnésien du *p*-bromostyrène est préparé suivant les indications de Cazès (<sup>3</sup>), avec un rendement moyen de 70 %. A 330 cm<sup>3</sup> de sa solution, on ajoute goutte à goutte, dans une atmosphère d'azote, 15 g de phényloxanthranol dissous dans le tétrahydrofuranne. Pendant cette addition, la température, qui augmente, ne doit pas dépasser 40°C. La coloration de la solution, violette au début, vire peu à peu au rouge vif, puis au brun sale.

On suit la marche de la réaction à l'aide de la chromatographie sur couche mince de gel de silice. L'acide sulfurique concentré est utilisé comme révélateur; il donne avec le phényloxanthranol une coloration rouge, avec le diol attendu une coloration bleue. La réaction est terminée après 2 h environ. On hydrolyse alors, sépare le précipité minéral par filtration et évapore la solution à sec, sous vide, à la température ordinaire.

La purification du diol s'est avérée difficile. En effet, au cours de ses recristallisations successives, on assiste à la formation continue d'un produit insoluble; c'est là probablement le résultat de la condensation de deux ou plusieurs molécules du diol, par élimination d'eau entre les hydroxyles.

Pour éviter cette transformation et en même temps abréger la durée de la préparation, nous nous sommes contentés d'effectuer la réduction sur une substance grossièrement purifiée. Le produit brut est simplement lavé plusieurs fois avec de petites quantités d'éther de pétrole, ce qui élimine une fraction huileuse.

On le traite ensuite par 32 g d'iodure de potassium et 10 g d'hypophosphite de sodium dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, à 50°C. Après 15 mn on verse dans l'eau, filtre et sèche le précipité. Il contient, comme le montre une chromatographie sur couche mince, à côté du produit attendu fluorescent, de petites quantités de phényloxanthranol et d'anthraquinone.

Il nous a été impossible de l'obtenir suffisamment pur par cristallisations répétées dans l'acétate d'éthyle, solvant le plus convenable. Au contraire, la chromatographie sur colonne de silice conduit d'emblée au résultat cherché. Avec l'éther de pétrole comme éluant, le  $R_f$  du produit est égal à 0,29 et celui des impuretés principales inférieur à 0,06. Dans ces conditions, le rendement atteint 90 %.

Le phényl-9 *p*-vinyl-phényl-10 anthracène se présente en belles aiguilles incolores; F 216°C. Il est soluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle, les solvants chlorés, le tétrahydrofuranne, l'éther, très peu soluble dans le méthanol et l'éther de pétrole. Ses solutions sont fluorescentes.

Analyse élémentaire : C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>; M = 356; calculé %, C 94,38; H 5,62; trouvé %, C 94,50; H 5,52.

Analyse des doubles liaisons : indice d'iode; calculé 71,4; trouvé 72,8.



*Phényl-9 p-éthyl-phényl-10 anthracène.* — La préparation de ce corps est calquée sur celle du précédent. Son aspect et ses solubilités sont également les mêmes; F 209°C.

Analyse élémentaire :  $C_{28}H_{22}$ ;  $M = 358$ ; calculé %, C 93,85; H 6,15; trouvé %, C 93,85; H 6,28.

Les deux produits précédents solides, aussi bien que le diphényl-9,10 anthracène ne donnent pas de coloration avec l'acide sulfurique concentré, tandis qu'un gel de silice ayant adsorbé ces substances, se colore en bleu intense.

*Polymérisation du phényl-9 p-vinyl-phényl-10 anthracène.* — Pour provoquer sa polymérisation, on dissout 1 g de monomère dans du benzène et l'on ajoute 5 mg d'azoisobutyronitrile comme promoteur. Après plusieurs jours de chauffage à 80°C en tube scellé, la solution, versée dans l'acétate d'éthyle, donne 0,9 g d'un précipité qui se ramollit vers 320°C, et se dissout avec fluorescence dans le benzène et les solvants chlorés. Il est insoluble même à chaud, dans l'acétate d'éthyle.

*Copolymérisation avec le styrène.* — On opère dans les mêmes conditions que pour une homopolymérisation, en partant d'un mélange de 1,40 g de styrène et de 0,86 g de phényl-9 p-vinyl-phényl-10 anthracène. Le produit de la réaction est versé dans le méthanol. Le précipité ainsi obtenu avec un rendement presque quantitatif, donne des solutions fluorescentes avec le benzène, les solvants chlorés et l'acétate d'éthyle. Sa composition, déterminée par spectrophotométrie ultraviolette, correspond à deux motifs de styrène par motif monomère. Épuisé pendant une semaine au soxhlet par le méthanol, il ne cède pas de phényl-9 p-vinyl-phényl-10 anthracène. Par ailleurs, contrairement à l'homopolymère de ce dernier, il est très soluble dans l'acétate d'éthyle. Il contient donc le copolymère cherché, peut-être mélangé à un peu de polystyrène.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) CH. DUFRAISSE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1933, p. 789.

(<sup>2</sup>) A. HALLER et A. GUYOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1904, p. 798.

(<sup>3</sup>) J. CAZES, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1874.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,  
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude du comportement polarographique du complexe arsenazo-uranyl*. Note (\*) de MM. YVES CHAPRON, ENRIQUE GRAZIANI et HENRI FRANÇOIS, présentée par M. Paul Pascal.

On étudie le comportement de « l'arsenazo » au polarographe à impulsions. En présence d'ions uranyl, il apparaît un pic nouveau dû au complexe arsenazo-uranyl; ce pic permet l'analyse de traces d'uranium. On peut ainsi détecter 0,01 mg d'ions uranyl par litre, soit  $4 \cdot 10^{-8}$  ion-g/l.

Les ions uranyl forment des composés avec l'arsenazo (3.2-arsenophénylazo, 4.5 dihydroxy, 2.7 naphthalène-disulfonate disodique).

James S. Fritz, Marlène Johnson-Richard (<sup>1</sup>) ont étudié quelques-uns de ces composés par colorimétrie et les ont utilisés pour l'analyse de l'uranium en solution.

Nous avons étudié, grâce à un polarographe à impulsions, le comportement du complexe arsenazo-uranyl en concentrations variables et dans des milieux différents.

Nous avons observé une très grande sensibilité qui se traduit par l'apparition d'un pic d'une amplitude notable, même pour de très faibles concentrations en ions uranyl.

Le complexe organométallique seul donne un pic en milieu acide HCl 0,1N]

La relation de proportionnalité entre le maximum du courant correspondant au pic et à la concentration en ion  $\text{UO}_2^{++}$  est respectée pour des concentrations comprises entre 15 et 50 mg/l, si la concentration de l'arsenazo est  $10^{-3}$  mole/l.

En milieu neutre et en présence d'acétate de sodium, nous avons remarqué qu'au complexe formé dans ces conditions, correspond un pic d'une amplitude suffisante pour qu'on puisse déceler des concentrations de l'ordre de 0,01 mg/l (*fig. 1*).

Nous avons utilisé le mode opératoire que nous décrivons brièvement ci-dessous :

Solution aqueuse d'arsenazo :  $10^{-3}$  mole/l;

pH 6,65;

Solution de chlorure de potassium : 0,05 N;

Solution d'acétate de sodium : 0,05 N;

Température réglée à 30°C.

Avec l'appareil dont nous disposons (polarographe à impulsions de la Société Southern, Angleterre), la hauteur maximale du pic correspondant à l'électroréduction du complexe arsenazo-uranyl se situe à un potentiel de — 705 mV par rapport à la nappe de mercure.



On remarque que la relation de proportionnalité

$$i_p = k [\text{UO}_2^{++}] \quad (\text{fig. 2})$$

est bien vérifiée pour des concentrations comprises entre 10 et 200  $\mu\text{g/l}$ .

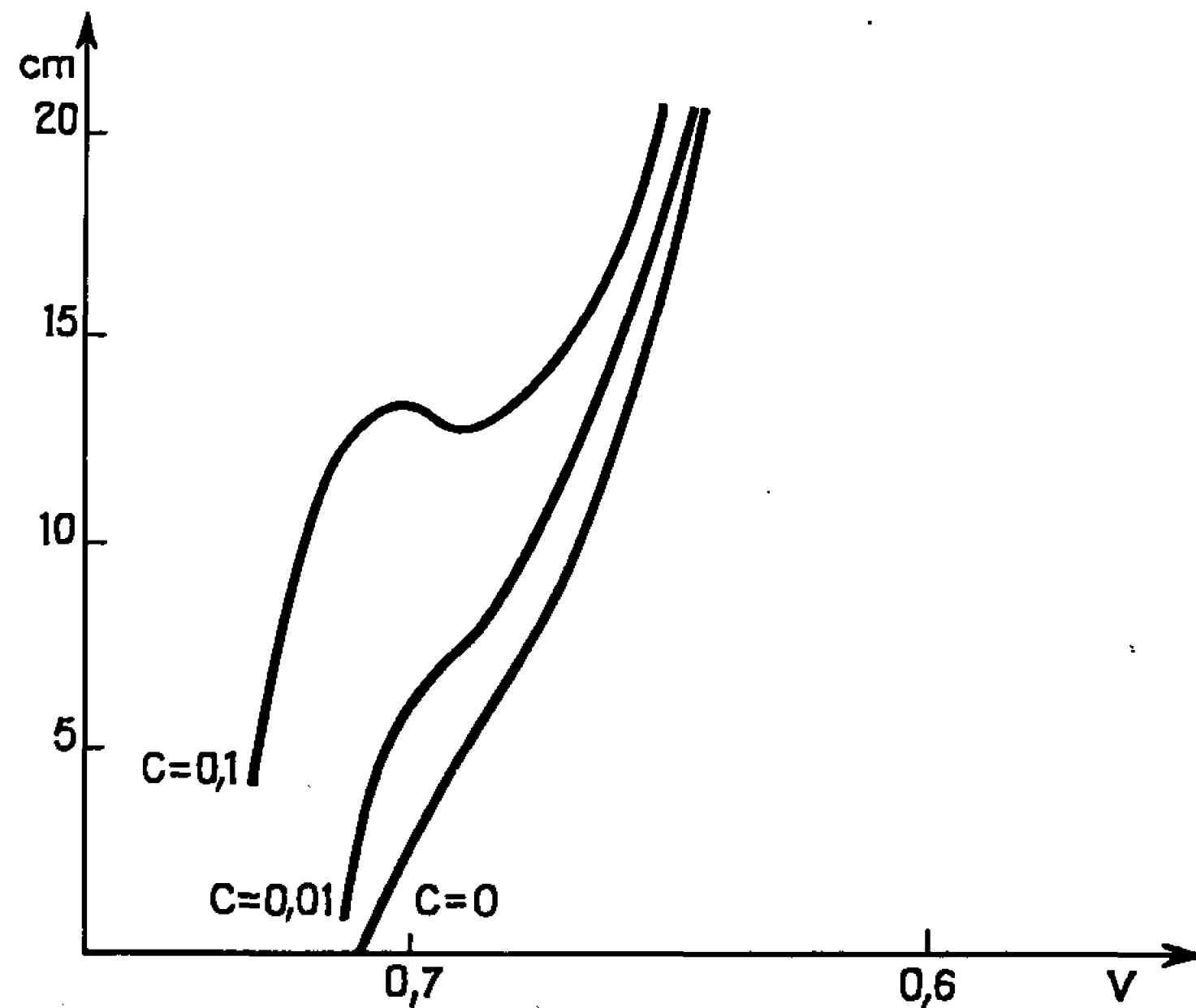


Fig. 1.

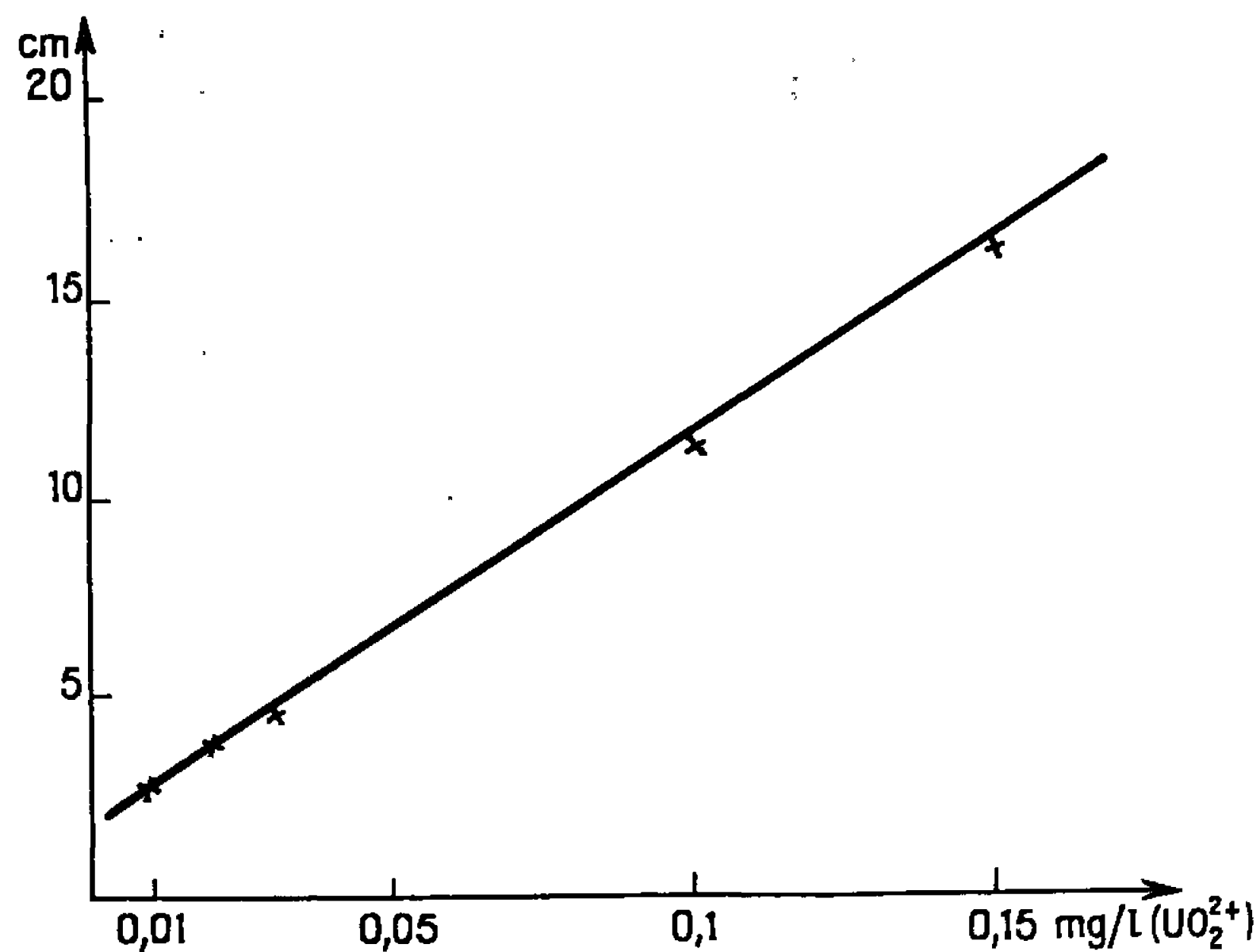


Fig. 2.

La méthode permet de s'affranchir des traces d'impuretés que contiennent habituellement les réactifs commerciaux. Ces impuretés gênent l'analyse lorsque l'appareil fonctionne sur sa sensibilité maximale et l'appareil donne de bons résultats pour des sensibilités 40 à 80 fois plus faibles.



Il semble donc particulièrement intéressant d'employer des complexes organométalliques en analyses polarographiques minérales. La spécificité de ces complexes permet une bonne sélectivité; leur réduction électrochimique présente une sensibilité intéressante.

On assiste, en effet, à des échanges électroniques plus importants que ceux créés par la réduction d'ions minéraux.

L'emploi du polarographe à impulsions permet une excellente séparation des vagues qui, en polarographie classique, seraient confuses.

L'utilisation des propriétés de l'arsenazo-uranyl en milieu acétate autorise la détermination rapide de traces d'uranium en solution aqueuse.

(\*) Séance du 31 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) J. S. FRITZ et M. JOHNSON-RICHARD, *Anal. Chimica Acta*, 20, n° 2, 1959, p. 164.

(Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Mise au point d'un système réglable de désoxygénation ou d'oxygénation automatique de gaz non combustibles.* Note (\*) de MM. **JEAN-PIERRE DELMAIRE**, **HENRI LE BILUSQ**, **JEAN-JACQUES OEHLLIG** et **FERNAND MARION**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent un dispositif automatique de désoxygénation ou d'oxygénation des gaz non combustibles (argon ou azote) qui permet d'obtenir un gaz ayant une pression partielle d'oxygène constante de valeur déterminée à l'avance, comprise entre 1 et  $10^{-12}$  atm.

Une méthode de dosage continu de l'oxygène dans un gaz non combustible, a été précédemment mise au point par l'un de nous, par mesure de la résistance électrique d'un fil d'oxyde cobalteux porté à  $1000^{\circ}\text{C}$  [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

A cette température, l'oxyde cobalteux, stable dans un domaine de pressions d'oxygène comprises entre 1 et  $1,4 \cdot 10^{-12}$  atm, possède une résistance électrique qui varie avec la pression d'oxygène d'équilibre suivant la loi

$$\log \frac{R_{\text{CoO}}}{(R_{\text{CoO}})_0} = -0,266 \log P_{\text{O}_2} - 0,0042 (\log P_{\text{O}_2})^2,$$

$(R_{\text{CoO}})_0$  étant la résistance du fil de CoO pour  $P_{\text{O}_2} = 1$  atm.

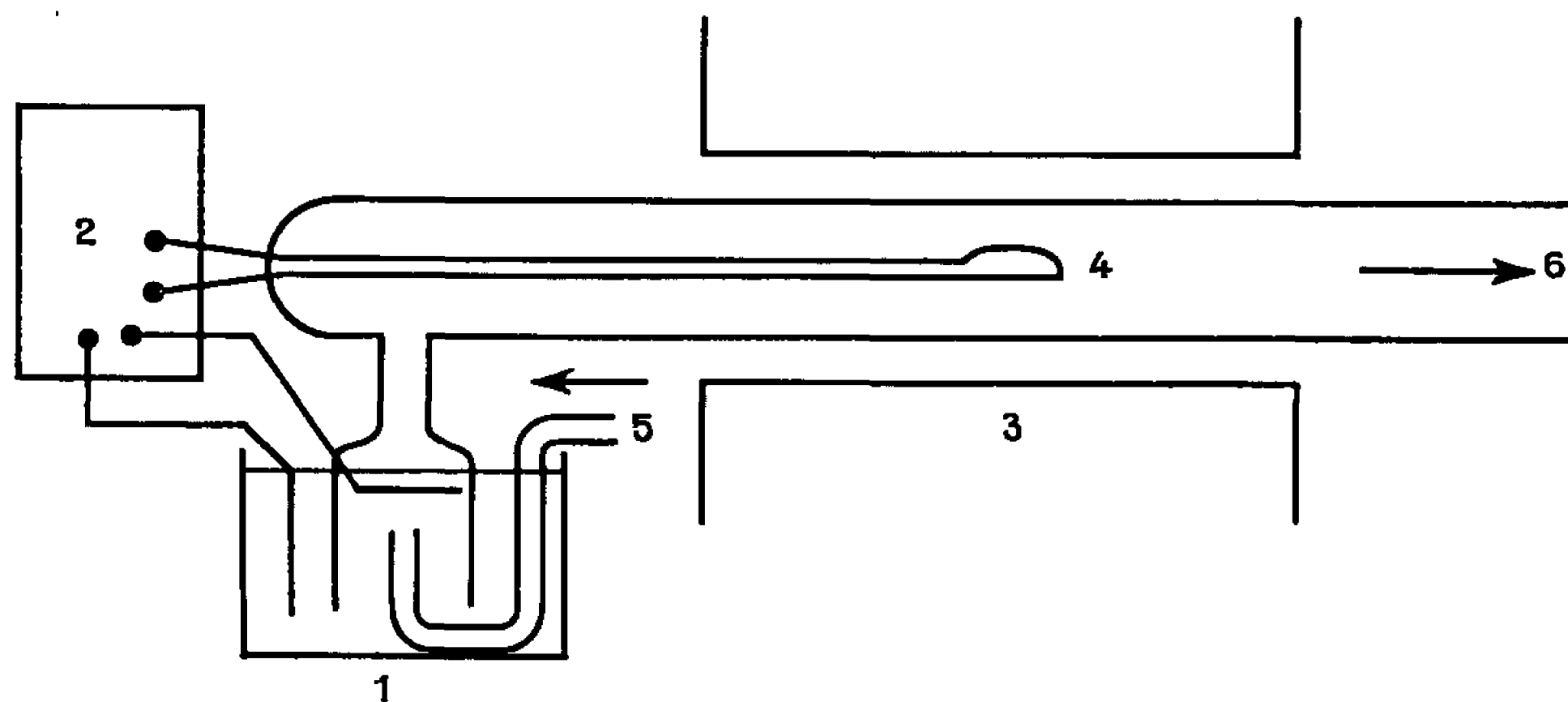


Fig. 1. — Appareil.

- 1, cuve à électrolyse; 2, régulation; 3, four à  $1000^{\circ}\text{C}$ ; 4, fil d'oxyde de cobalt;  
5, arrivée du gaz non combustible;  
6, départ du gaz possédant une pression d'oxygène déterminée.

La résistance du fil de CoO est extrêmement sensible aux variations de pression d'oxygène, puisque, pour un fil de longueur et de section déterminées, cette résistance varie de  $200 \Omega$  pour  $P_{\text{O}_2} = 1$  atm à  $72\,500 \Omega$  pour  $P_{\text{O}_2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$  atm (oxyde cobalteux en équilibre avec le cobalt métallique).

La désoxygénation ou l'oxygénation contrôlées du gaz non combustible est obtenue par une électrolyse de l'eau dont le débit et la polarité sont réglés automatiquement en fonction de l'écart entre la pression réelle d'oxygène du gaz non combustible et celle qu'on désire obtenir.



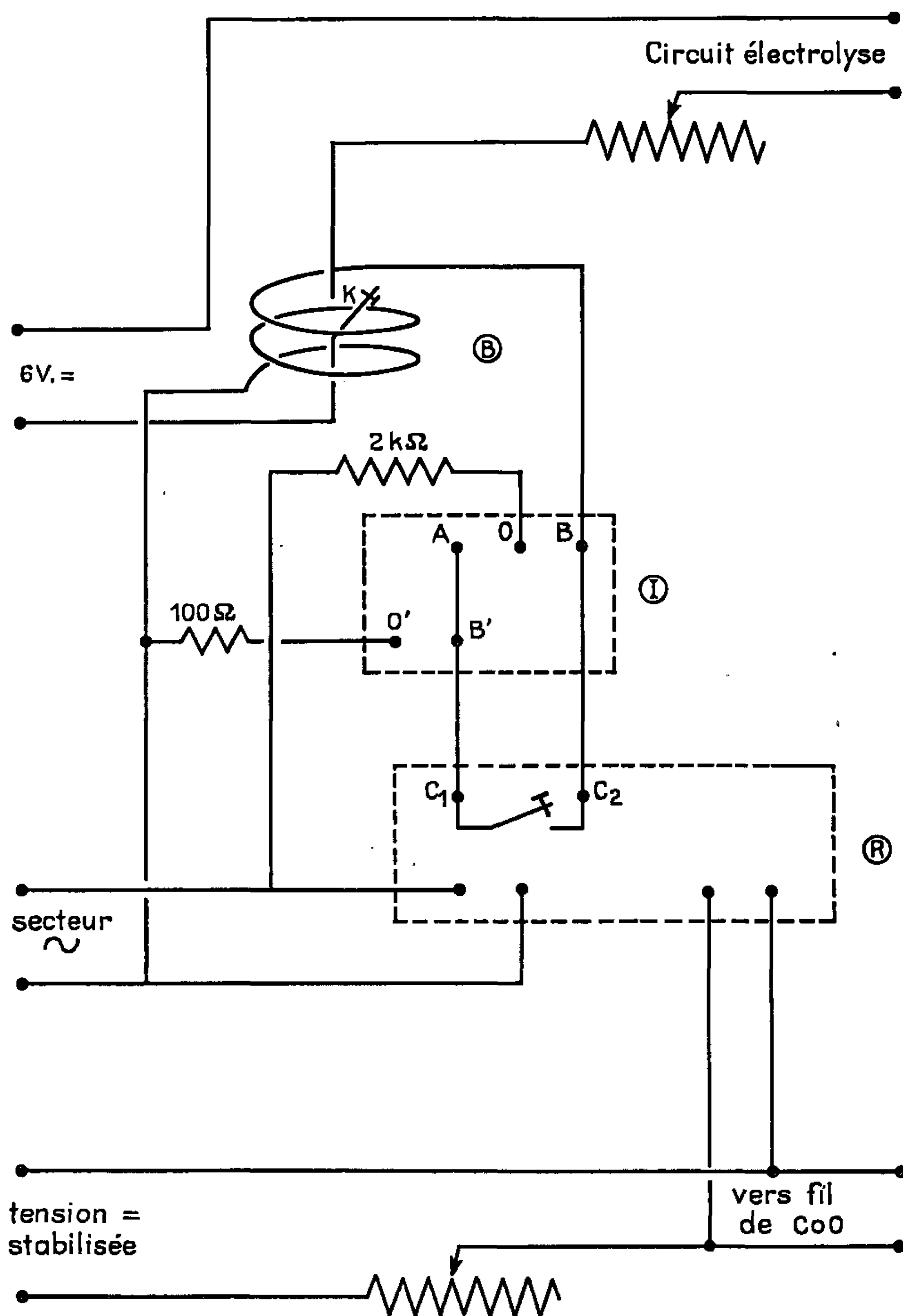


Fig. 2. — Schéma de régulation.

R, régulateur de tension fonctionnant en tout ou rien :  $C_1 C_2$  ouvert quand la résistance du fil de cobalt est supérieure à la valeur qui correspond à la pression partielle d'oxygène désirée,  $C_1 C_2$  fermé dans le cas contraire;

I, interrupteur; en position  $O'B'$  et  $OB$ , la résistance de  $100\ \Omega$  est hors circuit quand  $C_1 C_2$  est ouvert (production d'oxygène);

En position  $OA$ , il y a production d'hydrogène quand  $C_1 C_2$  est fermé;

B, bobine électromagnétique fermant ou non l'interrupteur  $K$  de l'électrolyse.

Une tension stabilisée  $V$  alimente une résistance variable  $r$  placée en série avec le fil d'oxyde de cobalt. La différence de potentiel ( $v$ ) prise aux extrémités du fil de  $\text{CoO}$  a pour valeur  $v = (R_{\text{CoO}}/r + R_{\text{CoO}}) V$ . Si l'on choisit  $r = R_{\text{CoO}}$  calculée pour  $P_{\text{O}_2}$  choisie  $v = V/2$  quelle que soit la valeur de  $R_{\text{CoO}}$ . Un régulateur de tension monté en tout ou rien commande l'électrolyse convenable tant que  $v$  est différent de  $V/2$ .



L'oxygène ou l'hydrogène, introduits en quantités déterminées, maintiennent constante la pression partielle d'oxygène dans le gaz non combustible (après réaction éventuelle à  $1000^{\circ}$  de l'hydrogène sur l'oxygène en excès).

Ce système se compose essentiellement (*fig. 1*) :

- d'un four à  $1000^{\circ}\text{C}$  contenant le fil d'oxyde de cobalt qui sert d'analyseur continu de pression d'oxygène;
- d'une cuve à électrolyse génératrice d'oxygène ou d'hydrogène et balayée par le gaz non combustible;
- d'un système de régulation (*fig. 2*) qui commande une électrolyse de polarité convenable quand la résistance du fil de cobalt est différente de la valeur qui correspond à la pression partielle d'oxygène désirée.

TABLEAU I.

*Résultats expérimentaux*  
*obtenus avec un gaz contenant au départ  $300 \cdot 10^{-6}$  d'oxygène ( $P_{O_2} = 10^{-3,5}$ ).*

Pressions de $O_2$ réalisées (atm).	Constance des résultats.
$10^{-12}$ .....	$10^{-12} \pm 0,15 \cdot 10^{-12}$
$10^{-10}$ .....	$10^{-10} \pm 0,07 \cdot 10^{-10}$
$10^{-8}$ .....	$0,01 \cdot 10^{-6} \pm 0,002 \cdot 10^{-6}$
$10^{-6}$ .....	$1 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$
$10^{-4}$ .....	$100 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$
$10^{-2}$ .....	$1 \pm 0,01 \% \text{ d}'O_2$

Les résultats expérimentaux, rassemblés dans le tableau I, montrent que le système de régulation est à la fois très efficace et très précis, puisque la constance des pressions d'oxygène réalisées est très bonne dans toute l'étendue du domaine du dosage.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(<sup>1</sup>) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 463.

(<sup>2</sup>) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Bull. Soc. Fr. chim.*, 1964, p. 77-79.

(<sup>3</sup>) A. DUQUESNOY, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 3, 1965, p. 201-223 et *Thèse*, Lille, 1966.

(Laboratoire de Chimie du Collège Scientifique Universitaire,  
33, rue Saint-Leu, Amiens, Somme.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Une classe de nouveaux composés sulfurés de terres rares et d'argent de type  $\text{AgTS}_2$* . Note (\*) de M. RÉGIS BALLESTRACCI, transmise par M. Louis Néel.

Le sulfure  $\text{YbAgS}_2$  possède une structure quadratique (groupe d'espace  $I4_1md$ ). L'environnement des ions terres rares constitue un octaèdre sensiblement régulier, le voisinage octaédrique de l'ion Ag est très déformé. Les autres sulfures ternaires (de Sm à Yb) ont une structure monoclinique correspondant à une déformation d'une maille double de la maille d' $\text{YbAgS}_2$ , déformation qui croît avec le rayon de la terre rare. Certains de ces composés possèdent aussi une structure désordonnée type NaCl.

Nous décrivons de nouveaux sulfures doubles de terres rares et d'argent  $\text{AgTS}_2$  où  $T = \text{Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Y}$ . Ces composés sont préparés par action de l'hydrogène sulfuré sur un mélange de sulfure binaire de terre rare et d'argent métallique à  $900^\circ$ . Le produit de la réaction est parfaitement homogène et exempt d'impuretés si la montée en température se fait par paliers.

La maille cristallographique du composé  $\text{AgYbS}_2$  est quadratique, celle de  $\text{AgTmS}_2$  est monoclinique et correspond à une déformation d'une maille quadratique type  $\text{AgYbS}_2$  mais de volume double, de sorte que les axes monocliniques  $A, B, C$  et les axes quadratiques  $a$  et  $c$  soient liés par les relations  $A = a + b$ ,  $B = a - b$  et  $C = c$ , l'angle monoclinique étant l'angle AC (fig. 2). Pour les autres composés ternaires la déformation croît avec le rayon de la terre rare. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau I.

Nous avons, en premier lieu, déterminé la structure du composé  $\text{YbAgS}_2$  dont l'indexation quadratique est donnée dans le tableau II.

Des sections de Patterson pour les plans  $z = 0, z = 1/4, z = 1/2$  ont été calculées à partir des intensités mesurées sur un enregistrement au diffractomètre d'un cliché de poudre (tableau III); elles ont montré une symétrie élevée et un environnement octaédrique des cations.

Des conditions stériques précises et les règles d'extinction observées ( $h + k + l = 2n$  et  $2k + l = 2n + 1$  ou  $4n$ ) conduisent aux groupes les plus probables :  $I4_1/amd (D_{4h}^{12})$  ou un sous-groupe  $I4_1md (C_{4v}^{11})$ . Une situation analogue existe pour les composés  $\text{LiScO}_2$  (<sup>1</sup>), le facteur de diffusion très faible du lithium ne permettant pas de conclure avec certitude.

Dans  $\text{YbAgS}_2$ , les cations ont tous les deux des facteurs de diffusion importants, nous avons affiné les différents paramètres à partir d'intensités mesurées sur un enregistrement d'un diagramme de poudre. Dans le groupe  $I4_1/amd [4 \text{ Yb en } (4a), 4 \text{ Ag en } (4b), 8 \text{ S en } (8e)]$  le paramètre affiné du soufre est  $Z = 0,29$ , le facteur de véracité,

$$R = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2} = 0,17.$$



TABLEAU I.

*Paramètres des composés TAgS<sub>2</sub>.*

	<i>a</i> = <i>b</i> .	<i>c</i> .	$\beta$ .
Sm.....	7,78	12,32	88° 53'
Gd.....	7,73	12,15	89 13
Tb.....	7,70	12,12	89 17
Dy.....	7,68	12,05	89 25
Y.....	7,66	12,02	89 30
Ho.....	7,65	11,99	89 32
Er.....	7,63	11,92	89 35
Tm.....	7,60	11,86	89 52
Yb.....	7,573	11,803	90
Yb (param. quad.)...	5,356	11,803	—

TABLEAU II.

*Diagramme de poudre de YbAgS<sub>2</sub>.*Radiation  $\lambda_{K\alpha}$  du chrome.

$10^4 \sin^2 \theta$ .				$10^4 \sin^2 \theta$ .			
<i>h, k, l</i> .	I.	obs.	calc.	<i>h, k, l</i> .	I.	obs.	calc.
1 0 1	f	0 546	0 551	0 0 8	mf	6 039	6 028
1 1 2	F	1 283	1 290	3 2 1			6 033
1 0 3	O	—	1 305	3 0 5	f	6 471	6 466
0 0 4	mF	1 502	1 507	3 2 3	ff	6 786	6 787
2 0 0	F	1 822	1 827	2 1 7	f	6 903	6 899
2 1 1	f	2 370	2 378	4 0 0	mF	7 313	7 310
1 0 5	mf	2 802	2 811	2 0 8	mF	7 870	7 855
2 1 3	ff	3 130	3 132	4 1 1			7 861
2 0 4	F	3 323	3 334	3 1 6	mF	7 968	7 959
2 2 0	mF	3 643	3 655	1 0 9	m	8 096	8 086
3 0 1	ff	4 216	4 206	3 2 5	m	8 302	8 294
1 1 6	m	4 299	4 304	3 3 2	mF	8 607	8 600
2 1 5	m	4 634	4 639	4 1 3			8 614
3 1 2	mF	4 939	4 945	3 0 7	ff	8 727	8 727
3 0 3	O	—	4 959	4 0 4	mF	8 820	8 817
1 0 7	ff	5 061	5 072	4 2 0	F	9 137	9 137
2 2 4	mF	5 144	5 162	2 2 8	m	9 683	9 683

TABLEAU III.

*F<sup>2</sup> observés et calculés pour YbAgS<sub>2</sub>.*(Groupe I 4, *md.*)

<i>h, k, l</i> .	F <sup>2</sup> <sub>obs.</sub>	F <sup>2</sup> <sub>calc.</sub>	<i>h, k, l</i> .	F <sup>2</sup> <sub>obs.</sub>	F <sup>2</sup> <sub>calc.</sub>
1 0 1.....	17	19	2 0 4.....	495	517
1 1 2.....	350	309	2 2 0.....	699	672
0 0 4.....	681	692	1 1 6.....	150	151
2 0 0.....	866	881	2 1 5.....	64	103
2 1 1.....	25	15	3 1 2.....	222	210
1 0 5.....	99	127	2 2 4.....	472	425
2 1 3.....	6	27			



Dans le groupe  $I4_1md$ , 4 Yb, 4 Ag, 4 S<sub>I</sub>, 4 S<sub>II</sub> sont en position (4a) (0, 0, Z; 0, 1/2, 1/4 + Z; 1/2, 1/2, Z + 1/2; 1/2, 0, 3/4 + Z). L'ion Yb étant choisi pour origine de Z, les paramètres ont été déterminés à partir d'affinements sur le carré des facteurs de structure :  $Z(\text{Ag}) = 0,54$ ,  $Z(\text{S}_I) = 0,23$ ,  $Z(\text{S}_{II}) = 0,77$ , le facteur de véracité est alors  $R = 0,07$  (tableau III).

Le groupe d'espace est donc le groupe  $I4_1md$ ; ce résultat est souligné par les considérations stériques qui suivent (fig. 1).

L'environnement de la terre rare est constitué par un octaèdre presque régulier d'ions soufre, de telle façon que la distance moyenne Yb-S soit

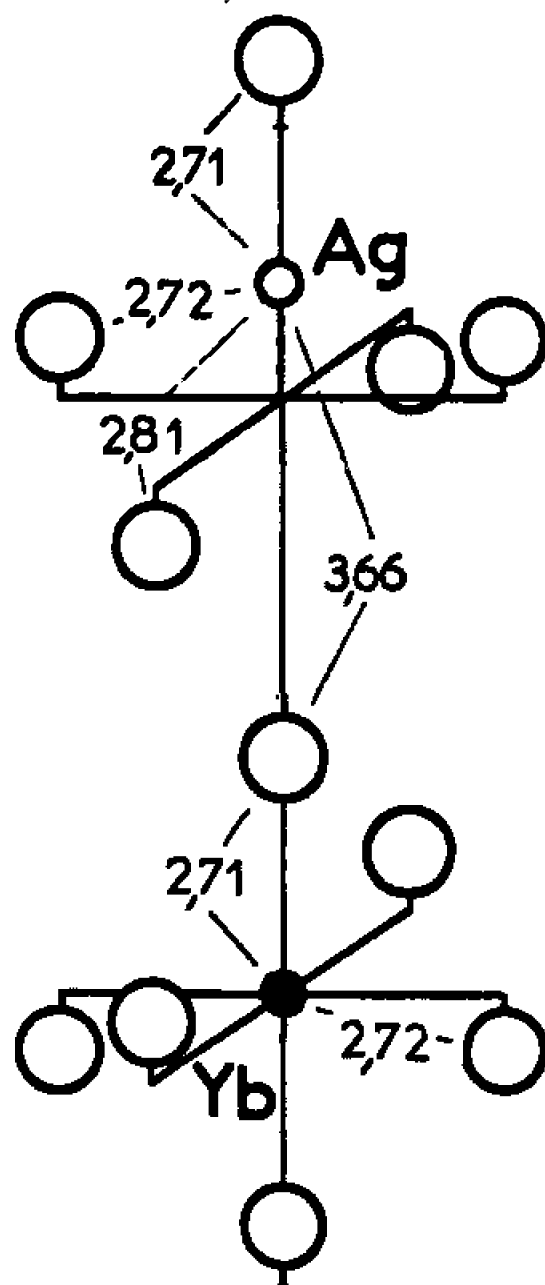


Fig. 1. — Environnements des ions Ag et Yb dans le composé  $\text{AgYbS}_2$ .

égale à 2,72 Å. L'ion Ag possède un voisinage octaédrique très déformé, un des huit atomes du soufre se trouvant bien plus éloigné (3,66 Å) que les autres (2,75 Å en moyenne). La distance Ag-S moyenne pour un environnement octaédrique plus régulier de l'ion Ag a été trouvée égale à 2,75 Å pour le composé  $\text{AgBiS}_2$  ordonné <sup>(2)</sup>, elle est beaucoup plus faible pour les composés tétraédriques : 2,485 Å pour le composé  $\text{AgInS}_2$  isomorphe de la chalcopryrite <sup>(3)</sup>.

Dans le groupe  $I4_1/amd$  [distance  $\text{Yb}(0, 0, 0) - \text{Ag}(0, 0, 1/2) = C/2 = 5,872$  Å] une au moins des distances Yb-S, Ag-S doit être  $\geq C/4 = 2,94$  Å. résultat inconciliable avec les distances interatomiques déterminées dans des composés analogues. Dans le composé  $\text{AgYbS}_2$  les distances Ag-S et Yb-S sont très voisines; lorsque le rayon de la terre rare  $R(T)$  augmente, il y a déformation monoclinique (fig. 2). Le composé  $\text{LuAgS}_2$  [ $R(T) < R(\text{Ag})$ ] n'existe pas.



L'indexation d'un cliché de poudre du composé  $\text{GdAgS}_2$  montre une seule règle d'extinction ( $0, k, 0$  avec  $k = 2n$ ) et conduit au groupe  $P 2_1 (C_2^2)$  dans lequel ne se trouvent que des positions  $(2a) (x, y, z; \bar{x}, 1/2 + y, \bar{z})$ .

Un nombre élevé de paramètres et une déformation monoclinique qui reste toujours faible ne permettent pas de préciser les déplacements des atomes lorsque le rayon de la terre rare augmente.

Une modification de ces composés a été obtenue à haute température,

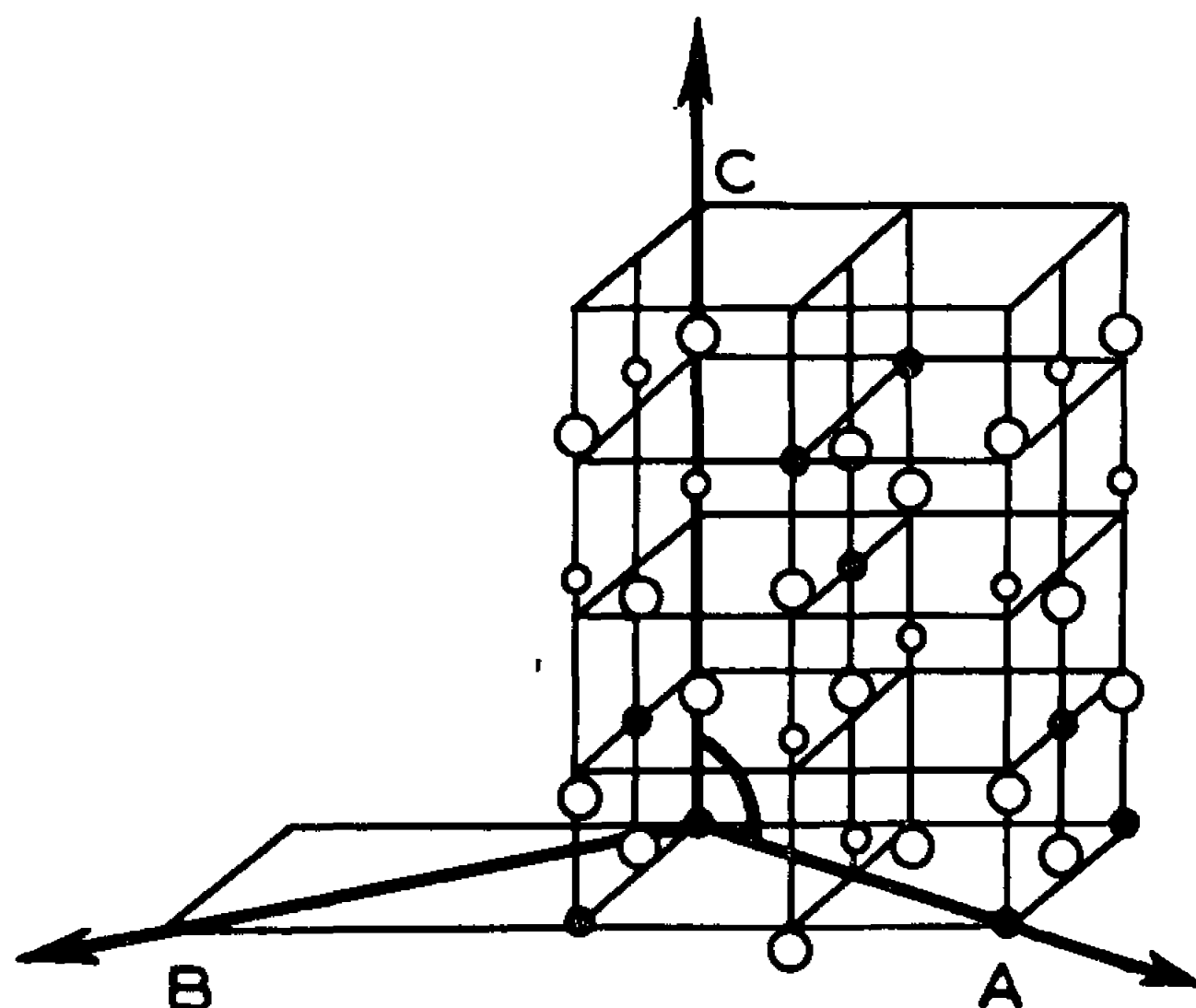


Fig. 2. — Mailles quadratique et monoclinique (A. B. C) des composés  $\text{TAgS}_2$  (on a précisé l'angle monoclinique).

la nouvelle structure est de type  $\text{NaCl}$ , les atomes  $\text{Ag}$  et  $\text{T}$  étant désordonnés sur le même site. Seuls les atomes dont le rayon ionique est voisin de celui de l'argent donnent lieu à ce type de structure ( $\text{ErAgS}_2 : a = 5,512 \text{ \AA}$ ;  $\text{TmAgS}_2 : a = 5,501 \text{ \AA}$ ;  $\text{YbAgS}_2 : a = 5,491 \text{ \AA}$ ;  $\text{LuAgS}_2 : a = 5,479 \text{ \AA}$ ).

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) R. HOPPE, B. SCHEPERS, H. J. RÖHRBORN et E. VIELHABER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 339, 1965, p. 130.

(<sup>2</sup>) S. GELLER et J. H. WERNICK, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 46.

(<sup>3</sup>) H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. D. MEYER et G. STÖRGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 271, 1953, p. 153.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, B. P. n° 319  
et Centre d'Études nucléaires de Grenoble,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la thermolyse du sulfate ferrique basique*  $2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Note (\*) de M<sup>me</sup> LÉONE WALTER-LÉVY et M. EUGÈNE QUEMENEUR, présentée par M. Paul Pascal.

Le sel basique  $2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  <sup>(1)</sup> a été préparé par hydrolyse d'une solution de sulfate ferrique, titrant une mole pour 1000 g, maintenue pendant une semaine à 200° [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>].

Le composé, lavé à l'alcool et l'éther puis séché à l'air, est très pur. Les analyses chimiques conduisent en effet, pour les rapports des radicaux sulfuriques et des molécules d'eau aux atomes de fer, aux valeurs 1,0000 et 0,5002 correspondant à la formule donnée avec la meilleure approximation. Les équidistances réticulaires de ce sulfate ont été données <sup>(2)</sup>.

La thermolyse a été étudiée à températures constantes et ascendantes par analyses thermogravimétriques, thermodifférentielles, röntgénographiques et chimiques.

A température constante, à 465°, le sel initial se conserve sans changement de réseau cristallin et sans perte de masse, du moins pendant un mois.

A 500° il se décompose lentement, pendant 24 h les examens aux rayons X ne décèlent que son spectre. Celui-ci subsiste encore, après 5 jours, dans le diagramme où apparaît l'oxyde  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et où domine le spectre caractéristique d'un sel nouveau. Ce dernier est encore visible au bout d'un mois, à côté de celui de l'oxyde  $\alpha$ , du spectre très faible de l'oxyde  $\varepsilon$  <sup>(4)</sup> et d'un ensemble de raies supplémentaires que nous désignerons par  $\zeta$ .

A 550° le spectre nouveau apparaît après 1 h de chauffe, il s'intensifie peu à peu au détriment de celui du sel initial dont il ne reste que des traces au bout de 4 h. Après 5 h les raies de l'oxyde  $\alpha$  apparaissent et se renforcent pendant la décomposition qui est totale au bout de 4 jours. A ce stade les analyses chimiques donnent en effet une teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 99,96 g %, bien que l'analyse röntgénographique révèle la présence du spectre  $\zeta$  qui est donc imputable à une nouvelle variété d'oxyde.

A 600° le sel nouveau est formé en 1 h, il ne reste alors que des traces de sel initial qui disparaissent après 2 h. L'oxyde prend alors naissance et persiste seul au bout de 15 h, comme le montrent les analyses chimiques des résidus de décomposition qui donnent pour les rapports  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$  les valeurs 0,01 et 0,00, la première s'annule complètement entre 18 et 21 h. Cependant les röntgénogrammes révèlent de 15 à 25 h les variétés  $\alpha$ ,  $\zeta$  et  $\varepsilon$ , la première très accusée, la troisième extrêmement faible.



De la lecture des spectres nous avons déduit, en faisant abstraction des autres, les équidistances attribuables à l'oxyde  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui sont les suivantes :

3,85 m; 2,35 f; 2,11 fff; 2,01 f; 1,92 fff; 1,72 ff; 1,66 FF; 1,61 fff; 1,53 fff; 1,42 F; 1,39 f.

Au cours de ces essais le sel nouveau n'est jamais apparu à l'état de pureté. A 500°, avec ou sans composé initial, il contient toujours de l'oxyde sa vitesse de formation n'étant que peu supérieure à sa vitesse de décomposition. A 550 et 600° la première s'accélère plus rapidement que la deuxième et le sel apparaît en mélange soit avec le sel initial, soit avec l'oxyde. La température de 550°, pour laquelle les mélanges persistent plus longtemps qu'à 600°, nous a paru la plus favorable à la détermination de la formule du composé nouveau.

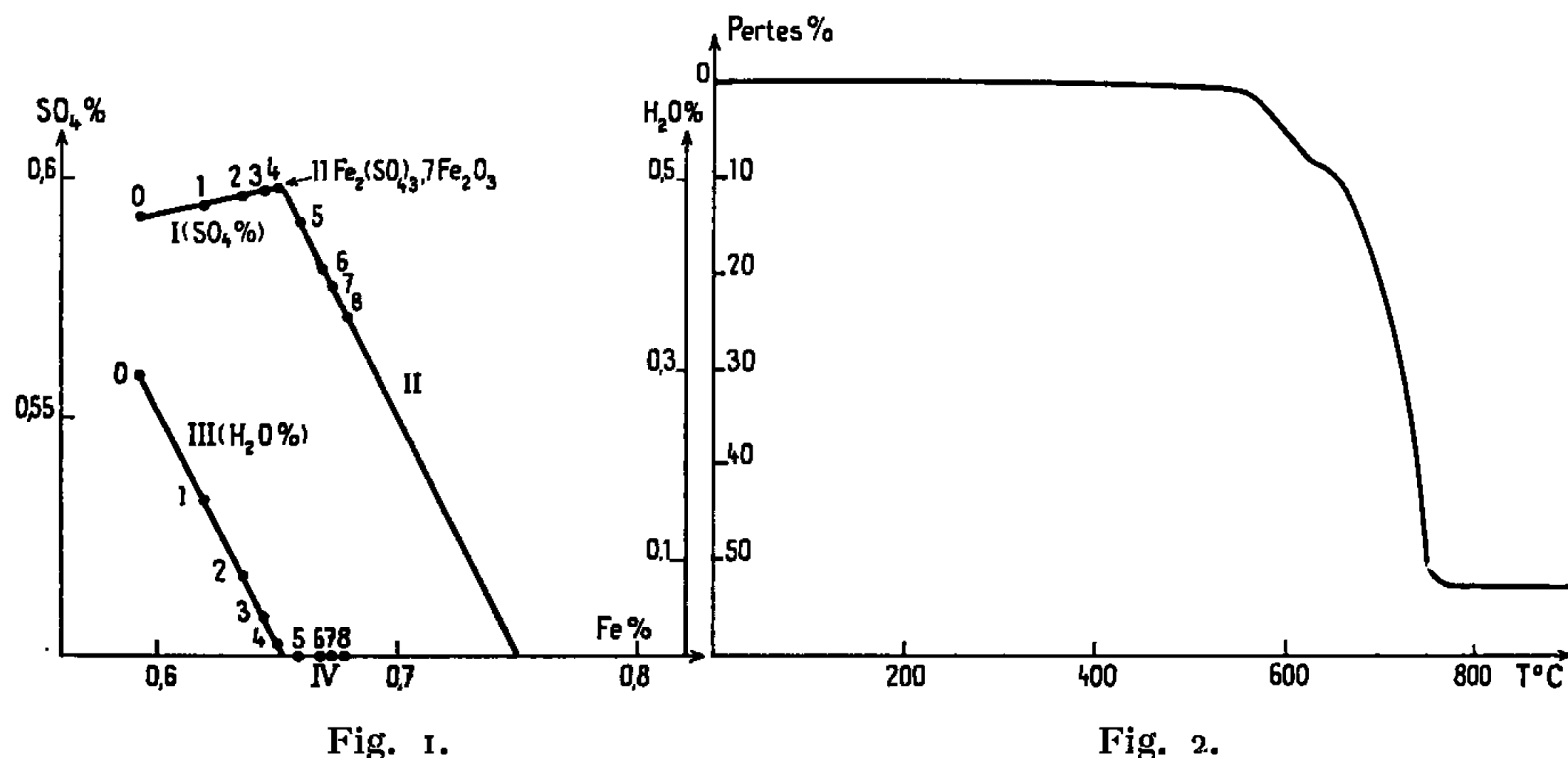


Fig. 1.

Fig. 2.

A cet effet, nous avons employé la méthode des ensembles appliquée aux solides qui avait déjà été utilisée précédemment (<sup>2</sup>). Les teneurs, des résidus de décomposition, en SO<sub>4</sub> % et H<sub>2</sub>O % ont été portées en fonction des pourcentages en fer et ont permis de tracer les droites I et II d'une part, III et IV d'autre part représentées sur la figure 1. Les points alignés sur lesquels elles s'appuient sont indexés de chiffres qui correspondent à la durée des essais en heures. Aux points de rencontre des droites correspondent les valeurs 0,9166 et 0,000 des rapports SO<sub>4</sub>/Fe et H<sub>2</sub>O/Fe qui permettent d'attribuer au composé nouveau la formule 11 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour laquelle les rapports théoriques seraient égaux à 0,9166 et 0,0000.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes de ce composé sont les suivantes :

5,98 f; 5,29 m; 4,89 ff; 4,34 f; 4,14 ff; 3,72 f; 3,60 F; 3,43 ff; 3,24 m; 3,20 FF; 3,17 FF; 3,00 f; 2,966 fff; 2,905 ff; 2,863 fff; 2,735 f; 2,695 ff; 2,653 ff; 2,620 fff; 2,405 fff; 2,345 ff; 2,322 fff; 2,291 f; 2,249 ff; 2,162 ff; 2,068 f; 1,995 fff; 1,924 fff; 1,865 ff; 1,836 ff; 1,799 fff; 1,765 ff; 1,705 ff; 1,650 fff; 1,620 ff; 1,605 f; 1,586 f; 1,560 fff; 1,525 ff; 1,504 fff; 1,486 fff; 1,453 fff; 1,424 ff.



A marche ascendante à la vitesse de  $300^{\circ}\text{C/h}$ , à partir de 0,5 g, la thermobalance A.D.A.M.E.L. a tracé la courbe reproduite sur la figure 2 qui présente deux paliers. Le premier accuse la stabilité, jusque vers  $500^{\circ}$ , du sel initial; le deuxième qui s'étend au-delà de  $750^{\circ}$  est relatif à l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La décomposition totale est quantitative, la masse de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  résiduelle rapportée à 100 g de sel initial est de 47,23 g, en accord avec la valeur théorique 47,27 g.

Un point d'inflexion, situé vers  $620^{\circ}$ , marque la formation du sel  $11 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 7 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  révélé par son diagramme. Celui-ci apparaît vers  $600^{\circ}$  et s'efface vers  $750^{\circ}$  pour faire place peu à peu au spectre d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auquel se superposent, jusqu'à  $800^{\circ}$ , quelques raies des oxydes  $\varepsilon$  et  $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

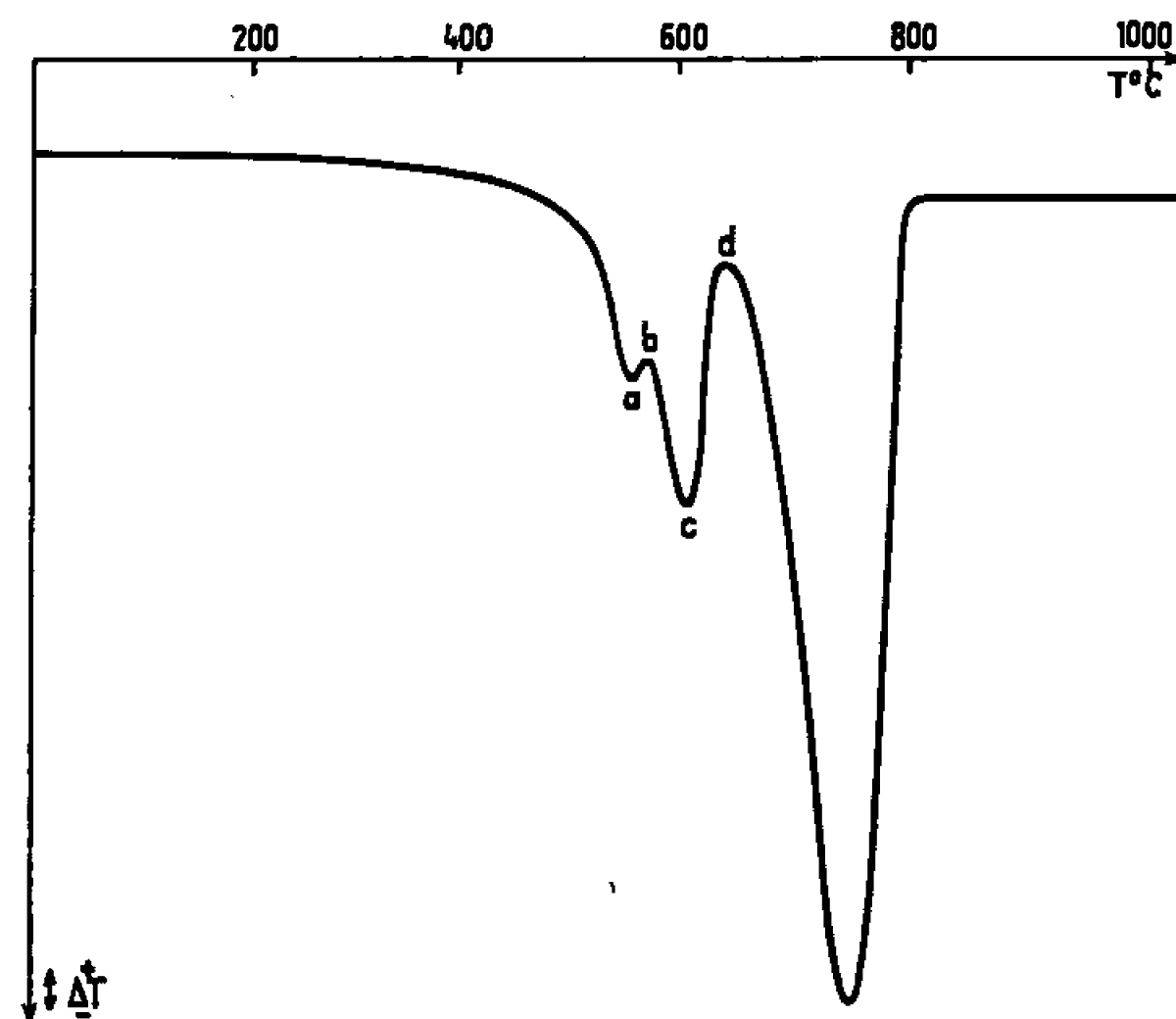


Fig. 3.

L'analyse thermique différentielle effectuée sur 0,5 g de sel à la vitesse de chauffe de  $600^{\circ}\text{C/h}$  confirme les résultats obtenus par thermogravimétrie. La courbe, reproduite sur la figure 3, présente encore deux étapes principales, toutes deux endothermiques.

Toutefois l'effet thermique observé vers  $580^{\circ}$  avec deux pics à  $560^{\circ}$  (*a*) et  $600^{\circ}$  (*c*) révèle une complexité plus grande que ne le laisse supposer la courbe thermogravimétrique. Par examens röntgénographiques on n'observe aux points *a*, *b* et *c* que le mélange du sel initial et du sel basique  $11 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 7 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ . Les analyses chimiques relatives aux mêmes points donnent des teneurs en eau moindre que celles qui correspondraient à ces mélanges. Le pic de sommet *a* décèle vraisemblablement une étape de décomposition qui n'apparaît pas sur les diagrammes.

En *d*, le spectre de rayons X et l'analyse chimique caractérisent le sel  $11 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 7 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  pur. Ce dernier fait place progressivement, de  $650$  à  $770^{\circ}$ , aux oxydes  $\alpha$ ,  $\zeta$  et  $\varepsilon$ . La variété  $\alpha$  subsiste seule à partir de  $790^{\circ}$ . De  $740$  à  $770^{\circ}$ , la présence de raies supplémentaires révèle sans



doute l'existence d'un ou de plusieurs composés intermédiaires, non identifiés, qui n'apparaissent qu'à la vitesse de chauffe de 600°C/h.

Les équidistances correspondant à ces raies sont les suivantes :

6,03 FF; 4,36 FF; 2,43 f; 2,40 m; 2,27 fff; 1,96 fff; 1,89 ffff; 1,61 f; 1,60 m; 1,57 ff; 1,56 ff; 1,53 ffff; 1,52 ffff; 1,50 fff; 1,47 ff; 1,44 fff; 1,42 ff.

Ainsi, par thermolyse, le sulfate ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ , remarquablement stable jusqu'à 465°, donne naissance, au cours de réactions endothermiques, à un sel plus basique et anhydre : 11  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 7  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Celui-ci se décompose ensuite, avec un effet thermique de même nature, en oxyde  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec formation de composés intermédiaires, en particulier des oxydes de transition  $\varepsilon$  et  $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Le spectre de l'oxyde  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est beaucoup plus faible que celui que nous avons obtenu précédemment par thermolyse du sulfate basique 7  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 18  $\text{SO}_3$ , 61  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(\*)</sup> et défini par ses équidistances réticulaires <sup>(6)</sup>.

Dans le mélange des oxydes la forme  $\zeta$  est toujours présente en quantité plus abondante que la variété  $\varepsilon$  et moindre que la phase  $\alpha$ . A cette nouvelle forme d'oxyde correspond un spectre caractéristique aux raies très nettes.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

<sup>(1)</sup> La structure de ce composé a été établie par G. JOHANSSON, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1234.

<sup>(2)</sup> L. WALTER-LÉVY et E. QUEMENEUR, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

<sup>(3)</sup> E. POSNJAK et H. E. MERWIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1965.

<sup>(4)</sup> L. WALTER-LÉVY et E. QUEMENEUR, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3410. Voir aussi R. SCHRADER et G. BUTTNER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 320, 1963, p. 220.

<sup>(5)</sup> L. WALTER-LÉVY et E. QUEMENEUR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3028.

<sup>(6)</sup> J. M. TRAUTMANN et H. FORESTIER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4423 l'ont isolé à l'état pur et ont retrouvé, à l'exception de quelques-unes, les mêmes équidistances.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences,  
Esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode d'obtention du rhénium en poudre.* Note (\*) de MM. JEAN AMIEL et CLAUDE LECAILLE <sup>(1)</sup>, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la décomposition thermique, en atmosphère contrôlée, du chlorure de rhénium III tétrammine,  $\text{Re}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ , montre qu'il est possible d'obtenir, au-dessous de  $500^\circ\text{C}$ , du rhénium pulvérulent qui possède des propriétés morphologiques intéressantes.

Le chlorure de rhénium tétrammine a été préparé par Myao Tsin-Shen et V. G. Tronev <sup>(2)</sup>. On fait réagir à température ordinaire, sous 3 à 5 atm, du gaz ammoniac séché, sur du chlorure de rhénium  $\text{ReCl}_3$ , pendant 7

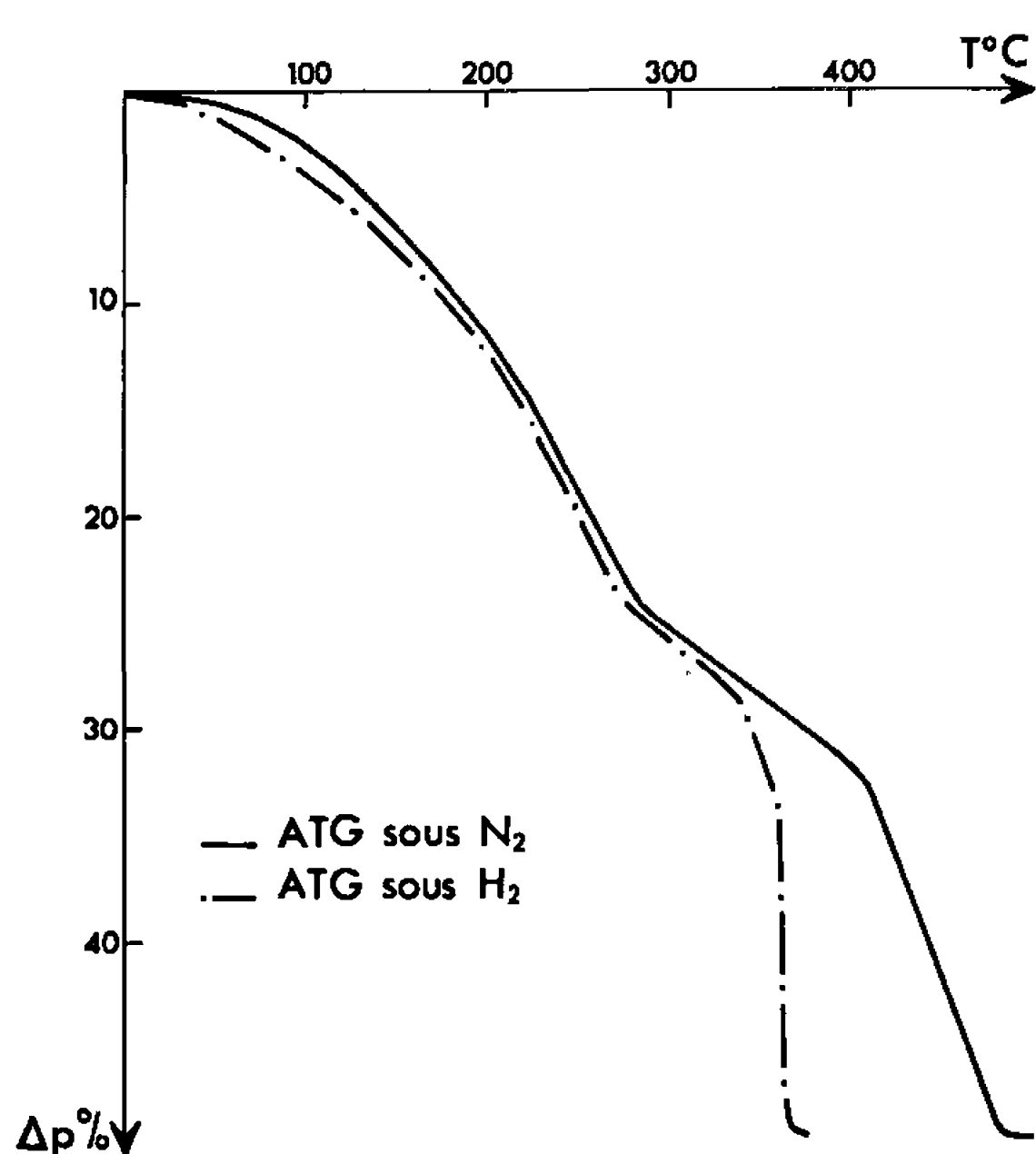


Fig. 1.

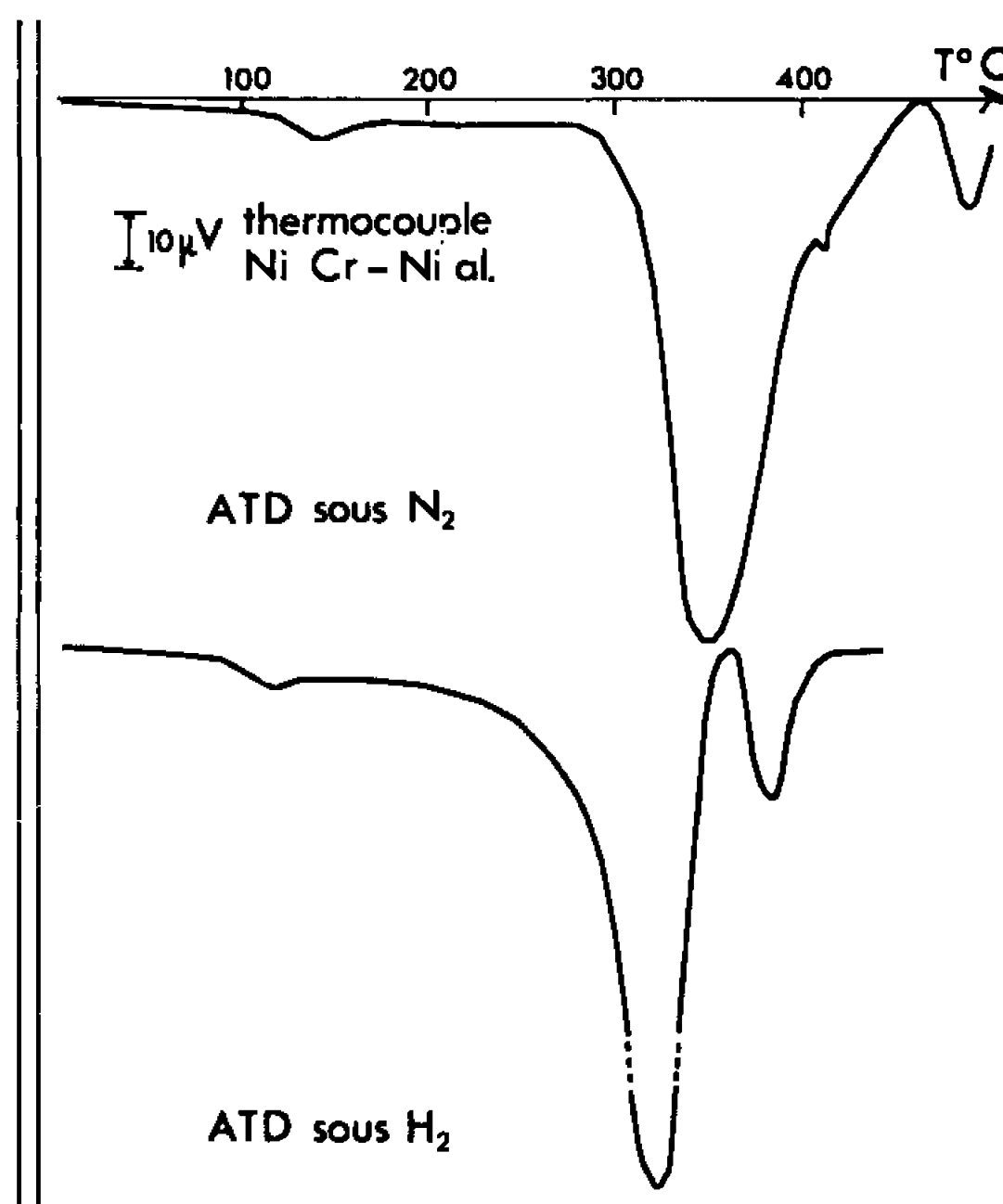


Fig. 2.

à 8 h. Après avoir dégazé sous vide on obtient un produit noir, pulvérulent de formule  $\text{Re}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ . Le rhénium a été dosé par la méthode de Willard et Smith <sup>(3)</sup>, et l'ammoniac par distillation et acidimétrie.

*Étude de la décomposition thermique.* — Myao Tsin-Shen et Tronev ont fait l'analyse thermique simple de ce composé en atmosphère inerte <sup>(2)</sup>. Ils ont observé deux effets endothermiques à  $346^\circ\text{C}$  et  $515^\circ\text{C}$  et proposé un mécanisme de décomposition avec départ de  $2\text{HCl}$  vers  $350^\circ\text{C}$  puis, la température s'élevant, départ de  $\text{NH}_3$ , formation de  $\text{Re}(\text{NH}_2)_3$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pour aboutir vers  $480^\circ\text{C}$  à  $(\text{Re}_2\text{N})_n$ .

Nous avons repris l'examen de cette décomposition en confrontant les résultats obtenus par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle et par étude des résidus aux rayons X.



L'analyse thermopondérale a été conduite sur des prises d'essai de 40 à 50 mg, à des températures linéairement croissantes (1 et 2°C/mn) sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène.

Sous azote (*fig. 1*) nous observons un palier vers 285°C avec perte de poids de 24 à 25 %. La fin de la réaction se situe vers 450°C et correspond à une perte de poids d'environ 49 %, c'est-à-dire à l'obtention du rhénium.

Sous hydrogène (*fig. 1*) le phénomène a la même allure mais le palier est situé vers 280°C et la fin de la réaction à 370°C.

L'analyse thermique différentielle est faite sous azote, argon et hydrogène avec même vitesse de chauffe que pour l'analyse thermopondérale.

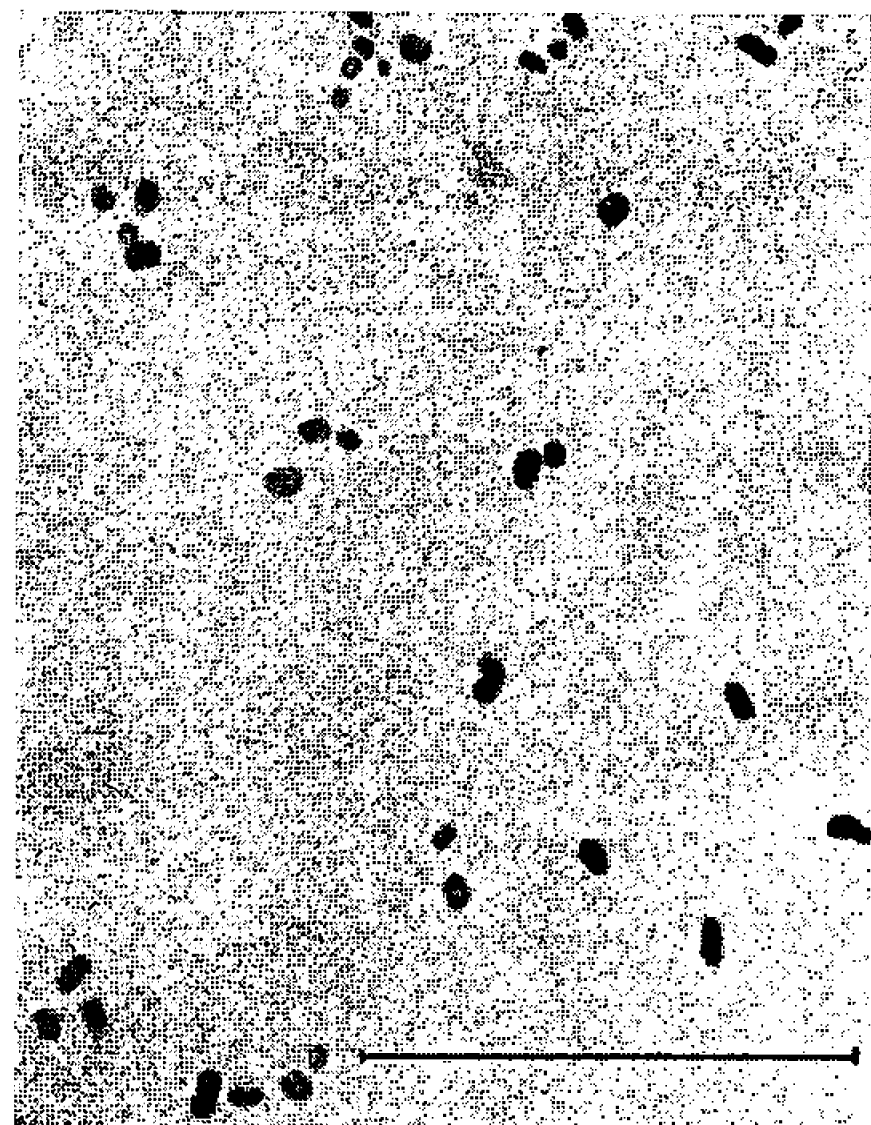


Fig. 3.

Fig. 3. — Re Prolabo.



Fig. 4.

Fig. 4. — Re Light.

Sous azote et sous argon on a trois pics endothermiques (*fig. 2*). Un premier très faible vers 140°C correspondant à un départ d'eau, puis deux effets très nets à 350°C (sous N<sub>2</sub>), 365°C (sous A) et 490°C (sous N<sub>2</sub>), 485°C (sous A) qui sont à rapprocher des changements de pente sur les courbes d'analyse thermogravimétrique. La similitude des courbes sous N<sub>2</sub> et A montrent que l'azote ne participe pas à la réaction. Sous hydrogène les effets importants sont observés à 325 et 385°C.

Une analyse, au diffractomètre à compteur, des résidus obtenus à l'ATG et à l'ATD, montre que le produit final est du rhénium métallique. Les résultats de l'étude aux rayons X, comparés à ceux de Hahn et Conrad (<sup>3</sup>), permettent d'affirmer que le terme de la réaction n'est pas (Re<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>. L'analyse chimique le confirme. Nous avons caractérisé un départ de NH<sub>3</sub> dès le début de la décomposition. Le produit intermédiaire correspondant au palier observé à l'ATG pour une perte de poids de 24 % est délicat à isoler. Des trempes effectuées à 350°C sous azote lors de l'analyse thermique



différentielle (à 300°C sous  $H_2$ ) et des isothermes lors de l'analyse thermopondérale nous ont permis d'isoler un composé amorphe aux rayons X qui pourrait correspondre à  $[Re(NH_3)(NH_2)_2]Cl$  ou  $[Re_3NH_3(NH_2)_4]Cl_3$ .

*Examen des poudres obtenues.* — Nous avons mesuré la taille des cristallites à partir de l'élargissement des raies X en utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cobalt et avec une vitesse de balayage de  $10^\circ$  en 10 mn.

Les calculs sont conduits en utilisant la formule de Scherrer, après correction de l'élargissement dû au diffractomètre en prenant trois raies pour vérifier que l'élargissement n'était pas dû à des défauts cristallins.



Fig. 5.

Fig. 5. — Re préparé sous  $N_2$  à partir de  $Re(NH_3)_4Cl_3$ .

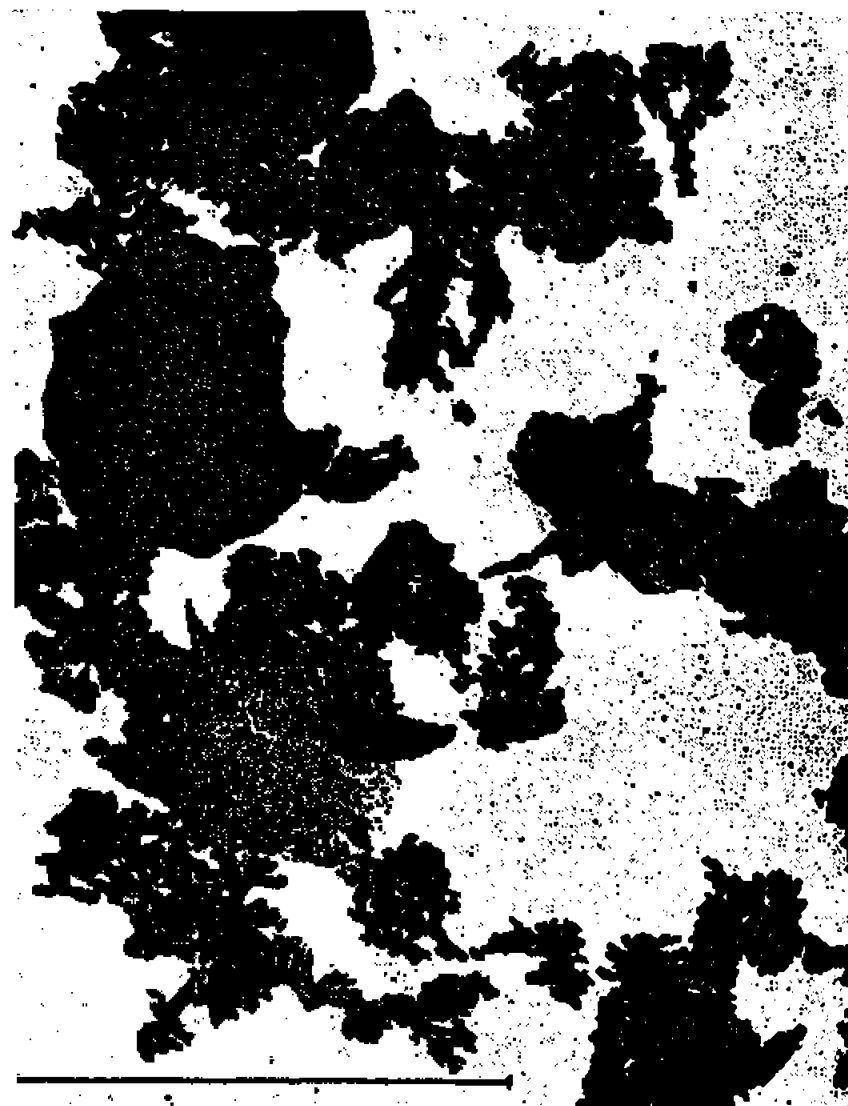


Fig. 6.

Fig. 6. — Re préparé sous  $H_2$  à partir de  $Re(NH_3)_4Cl_3$ .

Nous avons comparé les poudres de rhénium ainsi obtenues sous  $H_2$  et  $N_2$  et des poudres de rhénium du commerce (Light et Prolabo) préparées par réduction à température élevée d'un perrhénate alcalin par l'hydrogène (<sup>6</sup>).

Le tableau suivant donne la taille des cristallites en angströms :

Raies ( $h, k, l$ ).	Re Light.	Re Prolabo.	Re obtenu sous $N_2$ .	Re obtenu sous $H_2$ .
1 0 0.....	510	380	250	215
2 0 0.....	410	300	210	205
1 0 1.....	450	270	190	165

On observe donc une décroissance quand on passe du rhénium commercial, aux poudres préparées à partir de  $Re(NH_3)_4Cl_3$ . Cela est confirmé par un examen au microscope électronique (<sup>7</sup>).

Le rhénium Prolabo (fig. 3) se présente sous forme de grains bien individualisés dont la taille et la forme géométrique simple peuvent faire penser à des cristaux élémentaires.



Le rhénium « Light » (*fig. 4*) est nettement fritté. La finesse des grains et le degré de pureté supérieur à celui du rhénium « Prolabo » expliquent certainement ce frittage avec ici conservation de la taille des cristallites <sup>(8)</sup>.

Les échantillons que nous avons préparés (*fig. 5 et 6*) se présentent sous forme d'agglomérats. Dans les parties de faible épaisseur, on observe des canaux très importants délimitant des domaines dont la taille est de l'ordre de celle des cristallites, obtenue à partir des diagrammes de rayons X. Les poudres se présentent en grains plus ou moins sphériques, ayant tendance à s'agglomérer sans être vraiment soudés entre eux [<sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>].

Une étude morphologique plus complète s'impose donc, mais nous pouvons déjà affirmer que cette méthode d'obtention de rhénium pulvé-rulent permet d'obtenir du métal à basse température, en évitant ainsi le frittage des poudres.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

<sup>(1)</sup> Avec la collaboration technique de M<sup>me</sup> Madeleine Bonnet.

<sup>(2)</sup> MYAO TSIN-SHEN et V. G. TRONEV, *Russian J. inorg. chem.*, 5, n° 4, 1960, p. 415.

<sup>(3)</sup> H. H. WILLARD et T. H. SMITH, *Ind. Eng. Chem. An. Ed.*, 2, 1939, p. 186, 269 et 305.

<sup>(4)</sup> W. W. WENDLANDT et J. L. BEAR, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1516; W. W. WENDLANDT et J. L. BEAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 1962, p. 77; W. W. WENDLANDT et PH. FRANKE, *Ibid.*, 26, 1964, p. 1885.

<sup>(5)</sup> H. HAHN et A. KONRAD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 174.

<sup>(6)</sup> TRIBALAT, *Rhénium et Technécium*, Gauthier-Villars, Paris; LEBEDEV, *The Chemistry of Rhenium*, Butterwoods; GONSER, *Rhénium*, Elsevier.

<sup>(7)</sup> Ces mesures ont été effectuées au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

<sup>(8)</sup> PH. J. CLOUGH, *New type of Metal powders*, edited by H. Hausner, Gordon and Beach Science Publishers, New York, London, p. 9.

<sup>(9)</sup> J. AMIEL, M. FIGLARZ et M<sup>lle</sup> BUGEAC, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3512.

(Laboratoire de Chimie des Solides de la Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hydrolyse d'alliages uranium-thorium-carbone riches en carbone.* Note (\*) de MM. JEAN BESSON, PIERRE L. BLUM et BERNARD DEL LITTO, transmise par M. Louis Néel.

Les gaz formés au cours de l'hydrolyse d'alliages uranium-thorium-carbone contenant un excès de graphite libre, renferment une quantité de méthane proportionnelle à la teneur de ces alliages en uranium. La formation de méthane paraît être liée à la présence de monocarbure d'uranium au sein de ces alliages, mettant ainsi en doute l'existence d'un système pseudo-binaire  $UC_2$ - $ThC_2$ .

Des travaux récents [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], montrent que l'étude des produits d'hydrolyse d'un alliage uranium-carbone ou thorium-carbone permet d'apporter des éclaircissements sur la constitution chimique des diverses phases des systèmes considérés. En effet, la nature des gaz formés est liée à l'arrangement des atomes de carbone dans le réseau cristallin du carbure. Ainsi, un monocarbure fournira par hydrolyse essentiellement du méthane, confirmant l'existence d'atomes de carbone isolés les uns des autres, alors qu'un dicarbure, dans lequel il existe des groupements C—C, conduit à la formation d'hydrures à nombre pair d'atomes de carbone. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude d'alliages uranium-thorium-carbone contenant un excès de graphite libre.

Les échantillons sont préparés par réduction carbothermique des dioxydes vers 1800-2000°, suivie d'une fusion à l'arc électrique ou par bombardement électronique.

La composition de ces alliages est donnée dans le tableau I. Dicarbure mixte et graphite libre sont les seules phases révélées par examen micrographique. Quant aux diagrammes de diffraction X, malgré un état de cristallisation des échantillons relativement bon, ils ne permettent pas non plus de déceler la présence de monocarbure.

TABLEAU I.

Échantillon n°	Carbone			Uranium.	Thorium.
	total.	libre.	combiné.		
1.....	10,6	2,2	8,4	71,7	15,9
2.....	10,0	1,4	8,6	46,4	43,5
3.....	11,9	3,2	8,7	20,0	67,6

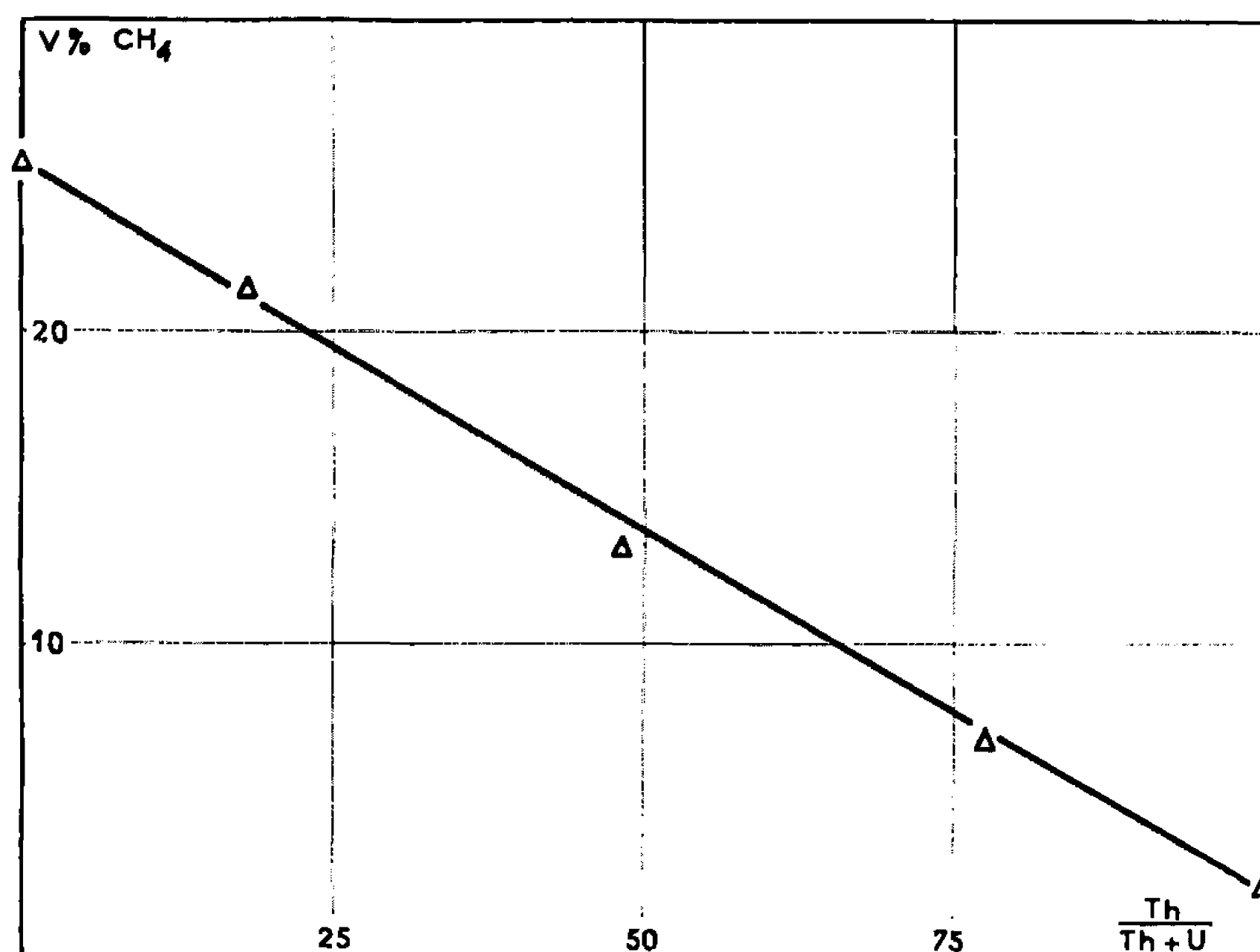
Soumis à l'hydrolyse par l'eau bouillante, ces alliages donnent naissance à des produits gazeux et condensés. Le tableau II donne les proportions des divers hydrures de carbone existant dans la phase gazeuse. Sur la figure, on a représenté la variation de la teneur en méthane en fonction du rapport  $Th/(Th + U)$  et l'on peut constater que cette variation est très sensiblement linéaire.



TABLEAU II.

	CH <sub>4</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> .
« UC <sub>1,85</sub> » .....	25,4	51,8	5,9	—	2,8	—	6,5	7,7 <sup>(2)</sup>
Éch. n° 1 .....	21,4	54,4	3,6	0,9	2,0	1,0	6,6	10,0
» 2 .....	12,9	57,5	5,6	3,2	2,2	1,3	6,2	11,0
» 3 .....	6,8	52,5	7,8	8,3	2,3	1,4	5,6	15,3
ThC <sub>2</sub> .....	2,2	50,7	8,2	13,2	3,0	1,1	4,7	16,9 <sup>(4)</sup>

Ces résultats appellent les remarques suivantes : On sait que l'alliage uranium-carbone le plus riche en carbone obtenu à partir d'une phase liquide répond à une formule UC<sub>1,85±0,05</sub> <sup>(2)</sup>. Un tel alliage qui correspond à haute température à une phase unique est constitué à température ordinaire par un mélange de mono et dicarbure. Cette observation, conforme aux résultats obtenus par hydrolyse, est amplement confirmée par des



examens métallographiques et radiocristallographiques qui ne laissent subsister aucun doute sur la présence de monocarbure sous la forme d'un précipité finement dispersé dans l'alliage.

Or, dans le cas des alliages ternaires uranium-thorium-carbone étudiés, la quantité de méthane formée est proportionnelle à la teneur de l'alliage en uranium. Ce résultat peut être légitimement interprété comme indiquant la présence de monocarbure. En fait, il n'a pas été possible jusqu'ici de déceler cette phase par les examens physiques déjà mentionnés mais cet insuccès peut trouver une explication dans l'hypothèse suivante : Si l'on admet que dans les alliages uranium-carbone riche en carbone, le monocarbure présent dans le dicarbure se forme par décomposition eutectoïde ou monotectoïde (décomposition vers 1800° de la solution solide cubique stable à haute température en UC cubique et UC<sub>2</sub> quadra-



tique), il doit exister dans le diagramme ternaire uranium-thorium-carbone une vallée eutectoïde; celle-ci, si l'on tient compte de l'accroissement de stabilité de la phase cubique constatée en introduisant du thorium dans l'alliage uranium-carbone [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)], s'abaissera rapidement à mesure que la teneur en thorium augmente jusqu'à 35-40 atomes % de thorium. Cette diminution de la température aurait pour conséquence que le précipité de monocarbure, formé à plus basse température, serait d'autant plus fin et par suite d'autant moins accessible à l'observation que la teneur en thorium est plus élevée. Au-delà d'une teneur en thorium de 35-40 atomes %, la température de la vallée remonte mais le monocarbure formé est alors en quantité trop faible pour être décelable.

En définitive, si l'on admet comme il est logique de le faire, un mécanisme de formation du monocarbure analogue dans le cas du système binaire uranium-carbone et dans celui du système ternaire uranium-thorium-carbone, l'hydrolyse se révèle être un outil particulièrement précieux pour déterminer qualitativement et quantitativement les proportions de monocarbure ainsi précipité. Elle suggère même indirectement des hypothèses sur la nature du système U-Th-C. Des essais sont actuellement en cours pour mettre directement en évidence par microscopie électronique l'existence de ce constituant. En tout cas, à la lumière des phénomènes observés, le caractère pseudo-binaire du diagramme  $UC_2$ - $ThC_2$  semble hautement improbable.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) C. P. KEMPTER, *J. Less Common Metals*, 4, 1962, p. 419.

(<sup>2</sup>) J. P. SPITZ, Rapport C. E. A. R 2350, 1964.

(<sup>3</sup>) M. J. BRADLEY et L. M. FERRIS, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 189.

(<sup>4</sup>) J. BESSON, P. L. BLUM et B. DEL LITTO, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1859.

(<sup>5</sup>) N. A. HILL et O. B. CAVIN, Rapport O. R. N. L. 3668, 1964.

(<sup>6</sup>) J. L. COOK, Rapport O. R. N. L. TM 1188, 1965.

(Section de Métallurgie, Centre d'Études nucléaires,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)

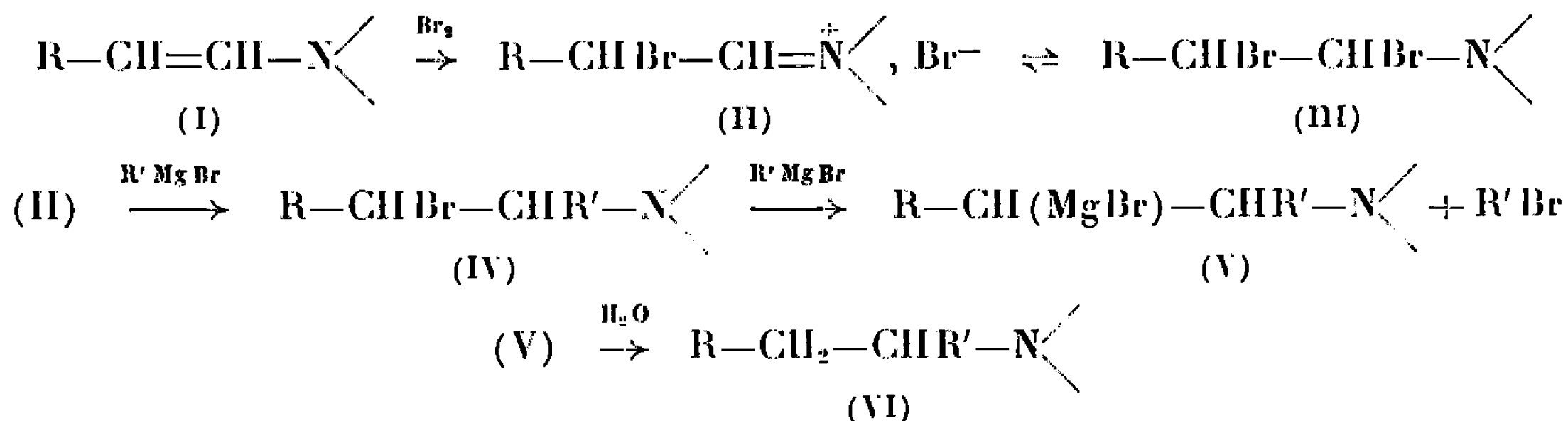


CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur les dibromures d'énamines*. Note (\*) de MM. ALBERT KIRRMANN, ÉLIAS ELKIK et PIERRE VAUDESCAL, présentée par M. Paul Pascal.

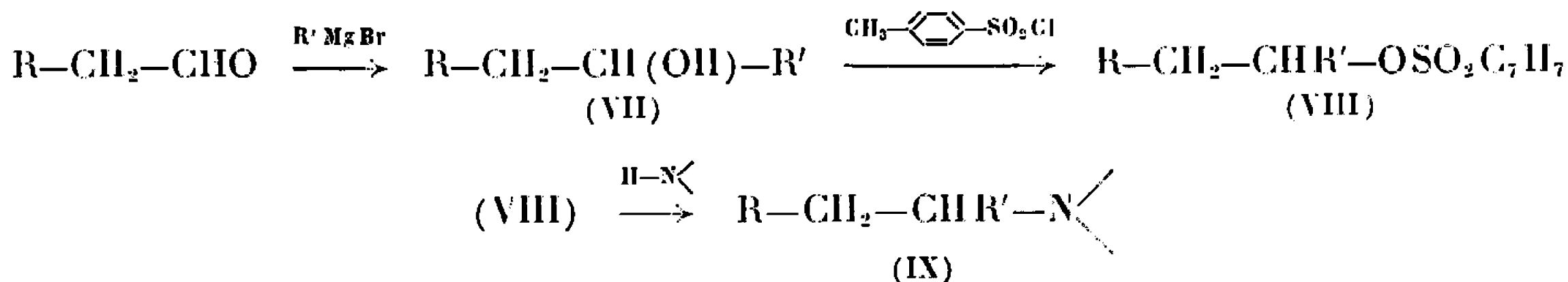
L'action de deux molécules d'organomagnésien  $R'MgBr$  sur une molécule de dibromure d'énamine  $R-CHBr-CH=NR_2$ ,  $Br^-$  a donné l'amine  $R-CH_2-CHR'-NR_2$ . La réaction se fait en deux étapes. Il y a d'abord formation d'amine  $\beta$  bromée, qui est réduite par échange brome-métal.

L'addition de brome à une énamine pourrait conduire aux composés (II) et (III). Pederson (<sup>1</sup>) a montré que c'était la formule d'un sel d'imonium (II) qui exprimait le mieux ses propriétés. A notre connaissance, la seule étude effectuée sur ces corps concerne leur hydrolyse par Tiollais et coll. Elle conduit à des aldéhydes  $\alpha$  bromés (<sup>2</sup>).

Nous avons étudié l'action des organomagnésiens sur ces composés, et nous avons obtenu, après hydrolyse, une amine tertiaire non halogénée (VI). On peut envisager une addition primaire sur la double liaison avec formation d'une amine  $\beta$  bromée (IV), suivie d'un échange fonctionnel avec une deuxième molécule de magnésien, ce qui conduit au composé (V), qui s'hydrolyse en amine (VI).



La structure de cette amine (VI) a été démontrée par comparaison avec un échantillon obtenu grâce à une synthèse indépendante et univoque :

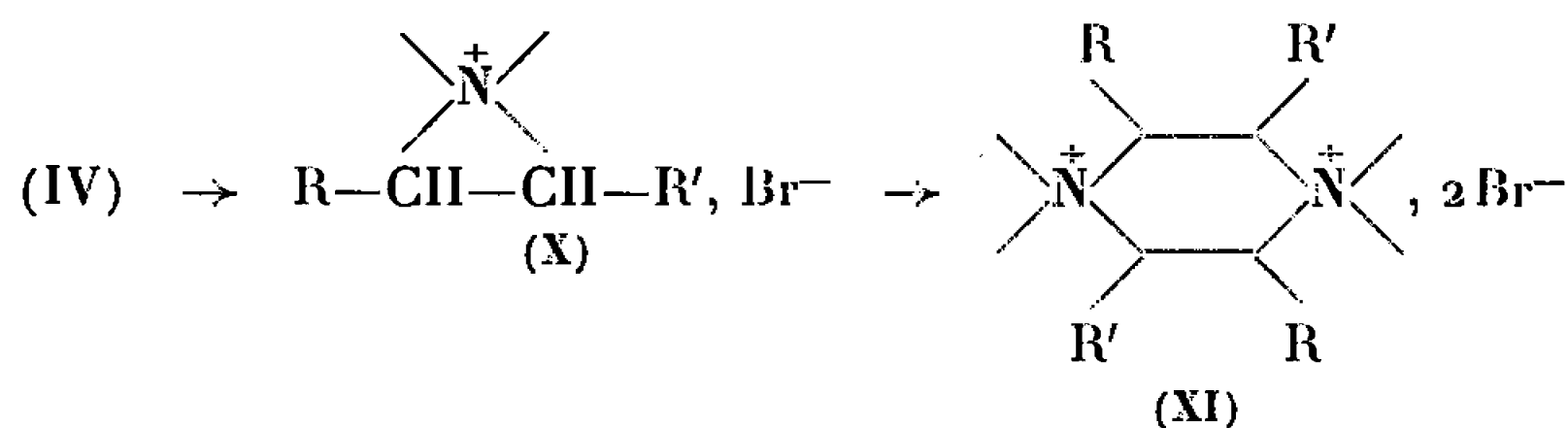


Nous avons fait agir sur l'alcool (VII) le chlorure de *p*-toluène sulfonyl, qui ne provoque pas d'isomérisation, contrairement au tribromure de phosphore (<sup>3</sup>). Les amines (VI) et (IX) ont des spectres infrarouges identiques. Le mélange de leurs picrates n'amène pas d'abaissement du point de fusion.



Afin de prouver la réaction d'échange fonctionnel, nous avons cherché à mettre en évidence la formation de bromure d'alcoyle. A cet effet, nous avons utilisé le bromure d'hexyle, facile à séparer par distillation. Après avoir dosé le bromure d'hexyle restant dans le magnésien (environ 1 %) et l'excès de brome libre dans le milieu (négligeable), un dosage du bromure d'hexyle obtenu après réaction a montré qu'il se formait avec un rendement de 25-30 %. L'amine (VI) est, elle-même, obtenue avec un rendement de 20 à 25 %.

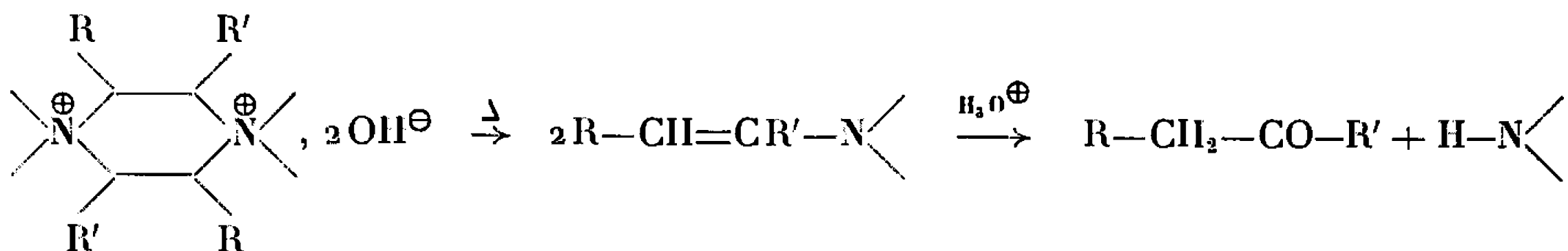
Il fallait ensuite rechercher l'amine halogénée (IV) dont une partie seulement avait été réduite en (VI). Après décantation de l'éther du milieu réactionnel, il reste un composé insoluble dans l'éther, peu soluble dans la phase aqueuse (il constitue une phase liquide, visqueuse entre l'eau et l'éther) et en quantité complétant le bilan de la réaction. Ce corps, soluble dans les solvants organiques polaires (chloroforme ou acétonitrile), peut provenir d'une évolution de l'amine  $\beta$  bromée (IV), dont l'instabilité est prévisible. Par réaction intramoléculaire ou intermoléculaire on doit attendre les produits (X) ou (XI) :



Il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de purifier ce corps ni de déterminer si l'on avait affaire au monomère (X) ou au dimère (XI). On a cependant pu isoler un picrate. Dans le cas  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R' = \text{C}_3\text{H}_7$ , l'amine de départ étant la pipéridine, l'analyse du picrate a donné :

	C.	H.
Calculé %.....	52,68	6,39
Trouvé %.....	52,26	6,45

Dans le même exemple, une pyrolyse de ce corps, traité auparavant par la potasse, a fourni de la pipéridine et de l'heptanone-4. L'heptanone-4 a été caractérisée par son spectre infrarouge et sa DNPH.



Signalons que dans le cas  $R = R' = \text{H}$ , Knorr (4) avait obtenu de l'acétylène et une éthylène diamine. Pour R et R' alcoyles, nous n'avons, jusqu'à présent, pas pu mettre en évidence d'hydrocarbure acétylénique.



*Partie expérimentale.* — Une demi-mole d'énamine est dissoute dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther et refroidie à — 75°. Une solution d'une demi-mole de brome dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther, également refroidie à — 75°, est ajoutée goutte à goutte en agitant. On obtient ainsi une suspension fine de dibromure dans l'éther. On laisse revenir à température ordinaire en agitant. Un dosage a montré qu'il n'y avait pas d'excès de brome. La solution d'organomagnésien, préparée par action de 1,2 mole de bromure d'alcoyle dissoute dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther sur 1,25 mole de magnésium, est versée goutte à goutte dans la solution de dibromure agitée et maintenue à température ordinaire.

Le mélange se prend généralement en masse avant qu'on ait ajouté la moitié de la solution de magnésien, puis il y a dissolution progressive. On agite ensuite pendant 4 h à température ordinaire, et l'on hydrolyse par une solution de chlorure d'ammonium. On décante la phase étherée, qu'on sèche sur sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, on distille le bromure d'alcoyle et l'amine. Le bromure d'hexyle, après minéralisation par l'éthylate de sodium, a été dosé par la méthode Charpentier-Volhard.

Les caractéristiques des amines  $R-CH_2-CHR'-N<\text{cyclohexane}>$  obtenues ont été regroupées dans le tableau I.

R.	R'.	É (°C/mm Hg).	Picrate, F (°C).
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85-86/14	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	100-101/15	73, 90 (*)
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67-68/0,8	90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	89-90/0,5	112

(\*) Ce picrate présente deux points de fusion successifs.

L'addition directe de la suspension de dibromure dans le magnésien n'a apporté aucun changement. Le chauffage à reflux du mélange n'a fait qu'augmenter la quantité de goudrons. L'utilisation du tétrahydrofurane au lieu de l'éther donne une réaction plus douce, plus lente, mais abaisse le rendement en amine.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) R. L. PEDERSON et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1115.

(<sup>2</sup>) R. TIOLLAIS et coll., *Buil. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1205.

(<sup>3</sup>) J. CASON et S. CORREIA, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3645.

(<sup>4</sup>) L. KNORR et coll., *Ber.*, 38, 1905, p. 3136 et 39, 1906, p. 1420.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,  
Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S.  
24, rue Lhomond, Paris, 5<sup>e</sup>.)



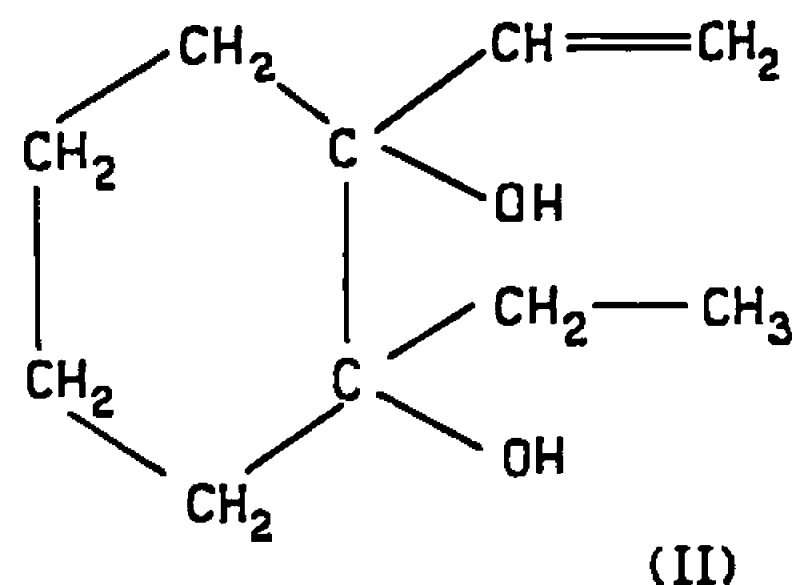
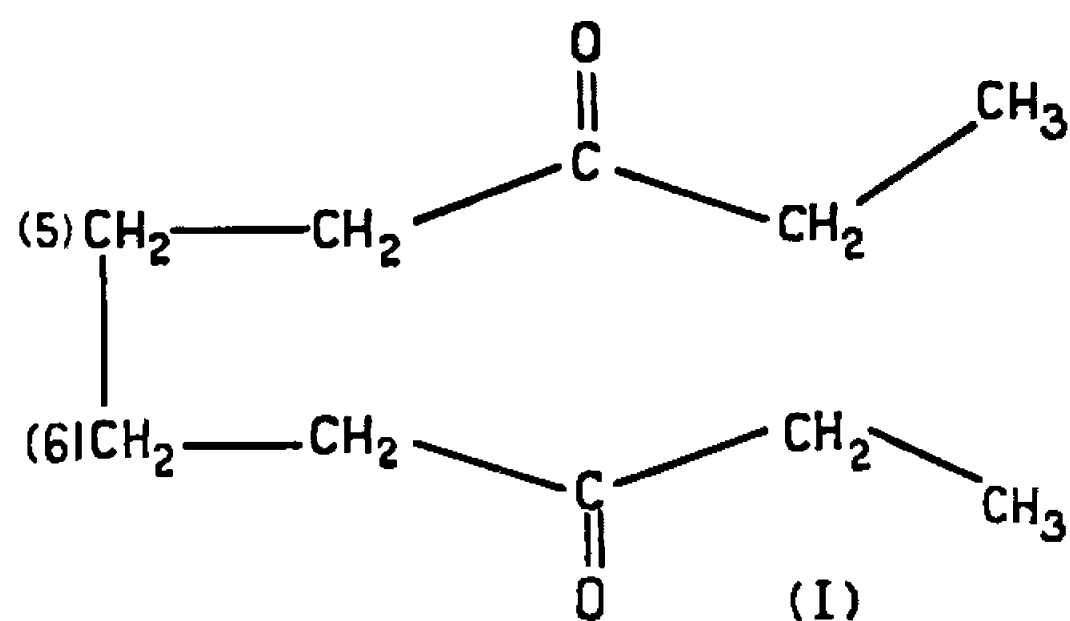
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de la divinyl cétone, par le zinc et l'acide acétique*. Note (\*) de MM. **JOSEPH WIEMANN** et **MICHEL BOUYER**, présentée par M. Marcel Dufraisse.

La divinyl cétone, réduite par le zinc et l'acide acétique, donne, avec un bon rendement, des produits de duplication dont nous avons déterminé la structure.

La divinyl cétone se prépare de diverses façons, mais la synthèse la plus intéressante est celle qui est indiquée par Jones et H. Taylor (1) et dont nous avons réussi à améliorer le rendement jusqu'à 55 %.

En opérant la réduction, sur une mole, soit 94 g de produit, et à 0°, nous obtenons 55 % de produit duplicatif, le reste est constitué par de la diéthyl cétone (30 %) et 15 % de polymères.

Les têtes sont éliminées sous un vide poussé, puis redistillées; la CPV (chromatographie en phase vapeur) montre qu'il s'agit d'un produit pur dont les caractéristiques suivantes :  $E_{760}$  102-103°,  $n_D^{25}$  1,3920, semi-carbazone, F 141°, correspondent bien à celles que donne la littérature, pour la diéthyl cétone (2).



Après élimination des produits volatils, on isole des paillettes de dicétone en précipitant le reste de la réduction par l'éther de pétrole, F 62°; analyse :  $C_{10}H_{18}O_2$ , calculé %, C 70,54; H 10,66; trouvé %, C 70,30; H 10,90. Le spectre infrarouge présente une bande CO à  $1710\text{ cm}^{-1}$ ; le spectre ultraviolet donne  $\lambda_{\text{max}} = 278\text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 60$ . Dans le spectre R. M. N., on distingue trois groupes de raies :  $\delta = 0,9 \cdot 10^{-6}$ , (6H), triplet caractéristique de deux méthyles de groupement éthyle,  $\delta = 1,58 \cdot 10^{-6}$ , (4H), quintuplet des méthylènes en 5 et 6,  $\delta = 2,3 \cdot 10^{-6}$  (8H), centre des raies correspondant aux méthylènes en  $\alpha$  du groupe carbonyle. Ce produit présente donc les mêmes caractéristiques que la 3.8-décanedione [(3), (4)]. La dinitro-2.4 phénylhydrazone orangée donne F 212-213°, le dosage de Desseigne montre la présence de deux groupes carbonyles (1,95 équiv CO



par molécule) et donne une oxime cristallisée, F 97°<sup>(3)</sup>; analyse : C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, calculé %, C 59,97; H 10,07; N 13,99; trouvé %, C 59,85; H 9,90; N 14,10.

Après précipitation de la dicétone, la distillation ou la chromatographie sur fluorisil, permet d'isoler un autre produit de duplication non cétonique, qu'on purifie par un traitement par le réactif T, c'est un glycol qui cristallise en fines aiguilles, F 76-77°; analyse : C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, calculé %, C 70,54; H 10,66; trouvé %, C 70,16; H 10,65. Le dosage selon Zérévitinoff, montre 2,1 hydrogènes mobiles par molécule. Le spectre infrarouge présente les bandes suivantes : 3 540, 3 420 cm<sup>-1</sup> (bandes OH); 3 080, 1850, 1640, 927 cm<sup>-1</sup> (bandes du groupement vinyle). Dans le spectre R. M. N., on distingue les bandes suivantes :  $\delta = 0,98 \cdot 10^{-6}$ , (3H), triplet correspondant aux hydrogènes d'un méthyle de groupement éthyle,  $\delta = 1,55 \cdot 10^{-6}$ , (10 H), centre d'un massif de bandes d'hydrogènes de groupes méthylènes,  $\delta = 2,03$  et  $2,41 \cdot 10^{-6}$ , deux hydrogènes mobiles des fonctions hydroxyles,  $\delta = 5$  à  $6,4 \cdot 10^{-6}$ , ensemble des raies d'un groupe vinyle. Le glycol obtenu est donc l'éthyl-1 vinyl-2 cyclohexanediol-1.2.

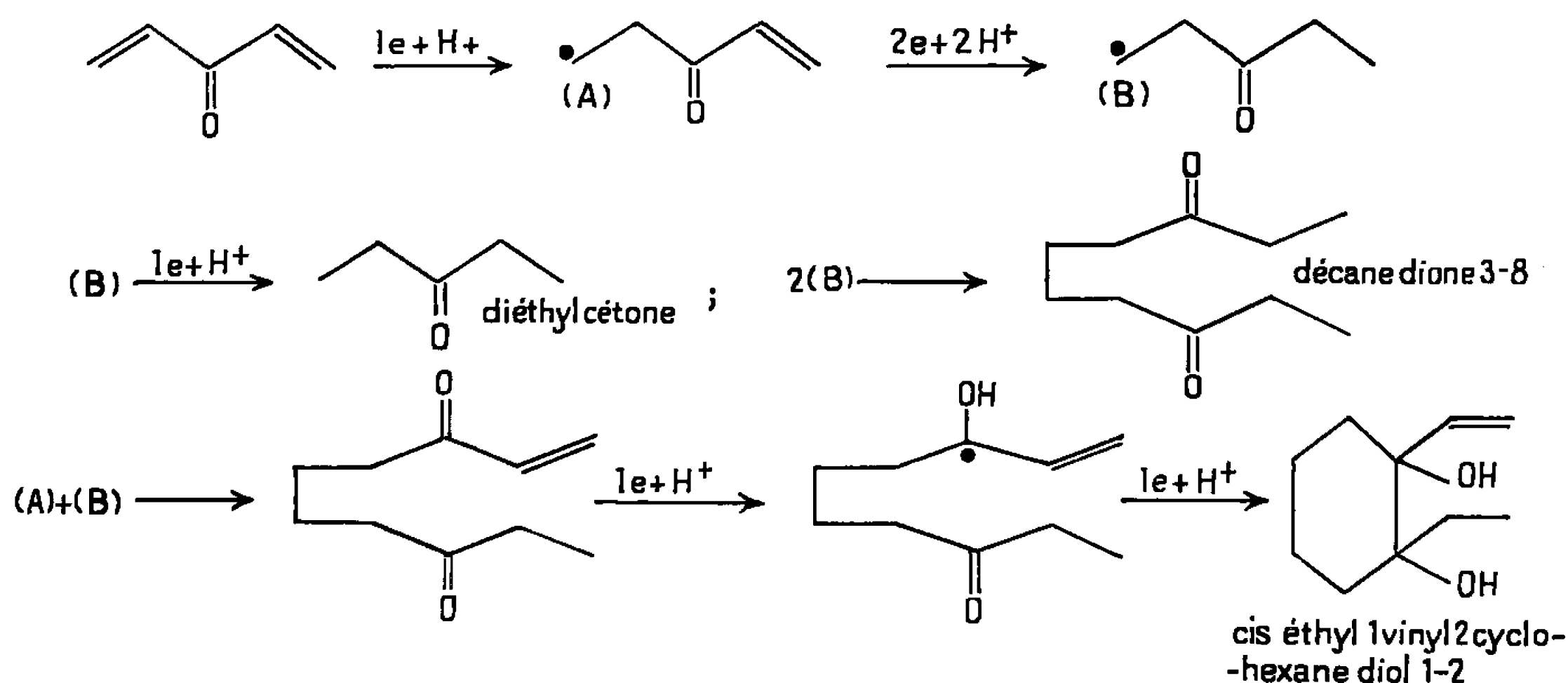
Après absorption d'une molécule d'hydrogène, sur du nickel de Raney, nous obtenons quantitativement un glycol saturé cristallisant en aiguilles, F 64-65°; analyse : C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 69,95; H 11,80. Le spectre infrarouge ne présente plus de bandes vinyles, et une seule bande OH à 3 420 cm<sup>-1</sup>. Dans le spectre R. M. N., nous distinguons trois groupes de bandes :  $\delta = 0,91 \cdot 10^{-6}$ , (6 H), groupes méthyles,  $\delta = 1,55 \cdot 10^{-6}$  (12 H), centre des hydrogènes des six groupes méthylènes,  $\delta = 2,03 \cdot 10^{-6}$  (2H), hydrogènes mobiles, dans deux groupes hydroxyles. Les diéthyl-1.2 cyclohexanediol-1.2 sont déjà connus dans la littérature; l'isomère *trans* a été parfaitement isolé, F 97°<sup>(3)</sup>; par contre, l'isomère *cis* n'a pas été isolé sous forme cristalline (É, 93-96°)<sup>(6)</sup>. Les caractéristiques spectroscopiques et les résultats déjà obtenus sur ces mêmes glycols, nous permettent d'affirmer qu'il s'agit du *cis* diéthyl-1.2 cyclohexanediol-1.2.

Traité par le tétraacétate de plomb<sup>(8)</sup>, ce glycol saturé donne la 3.8-décanedione caractérisée par son point de fusion, son spectre infrarouge et sa dinitro-2.4 phénylhydrazone. Après transposition du glycol par l'acide sulfurique dilué à 20 %, on obtient un mélange à odeur mentholée; le spectre infrarouge montre une bande CO à 1709 cm<sup>-1</sup> et pas de bande OH. La chromatographie en phase vapeur indique la présence de deux cétones saturées. En opérant à chaud, on isole deux semicarbazones (F 147 et 201°), qui correspondent bien aux deux cétones saturées obtenues dans de telles transpositions, à savoir : l'éthyl-1 propionyl-1 pentane et la diéthyl-2.2 cyclohexanone-1<sup>(7)</sup>.

Les théories proposées pour les réductions électrolytiques<sup>(8)</sup>, les réductions électrochimiques<sup>(9)</sup> et les résultats obtenus dans la réduction de



l'éthyl vinyl cétone <sup>(4)</sup> et dans la cyclisation de la 3.8-décanedione <sup>(10)</sup>, nous permettent de proposer le mécanisme suivant :



La grande instabilité du radical A, qui se sature pour donner le radical B, explique le faible pourcentage en glycol, provenant de la dicétone éthylénique.

*En conclusion*, la réduction de la divinyl cétone par le zinc et l'acide acétique, donne 8 % de *cis*-éthyl-1 vinyl-2 cyclohexanediol-1,2 et 45 % de décanedione-3,8 ; une étude plus détaillée du mécanisme est en cours.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

<sup>(1)</sup> JONES et H. TAYLOR, *Chem. Soc.*, 1961, p. 1345.

<sup>(2)</sup> I. HEILBRON et H. M. BUNBURY, *Dictionary of Organic Compound*, Londres, II, 1953, p. 186.

<sup>(3)</sup> F. TATIBOUET, *Thèse*, Paris, 1959.

<sup>(4)</sup> J. KOSSANYI, *Thèse*, Paris, 1964.

<sup>(5)</sup> W. RIED et H. J. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2499-2504.

<sup>(6)</sup> R. CRIEGEE, E. HÖGER et G. HUBER, *Ann.*, 599, 1956, p. 81-125.

<sup>(7)</sup> H. MEERWEIN, *Ann., Chem.*, 396, 1913, p. 228).

<sup>(8)</sup> R. PASTERNAK, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 763.

<sup>(9)</sup> J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454.

<sup>(10)</sup> A. JACQUET, *Thèse*, Paris, 1966.

(Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des organocadmiens. Leur action sur les éthyléniques  $\alpha$ -nitrés.* Note (\*) de M. JACQUES MICHEL et M<sup>me</sup> ERICA HENRY-BASCH, présentée par M. Georges Champetier.

Les organocadmiens réagissent facilement sur les éthyléniques  $\alpha$ -nitrés, par addition sur la liaison éthylénique, le groupement nitro restant inattaqué.

Une évolution récente de nos connaissances sur la réactivité des organocadmiens, sous la forme où ils sont utilisés pratiquement ( $2\text{RMgX} + \text{CdX}_2 \rightarrow$  cadmien « usuel »), montre que leur réactivité est souvent supérieure à celle qu'on leur attribuait jusqu'ici (<sup>1</sup>). Nous avons récemment montré, en particulier, que la présence d'un groupement nitro en position  $\alpha$  d'une fonction cétone est susceptible d'augmenter notablement la réactivité de celle-ci vis-à-vis des organocadmiens. Ceci peut être interprété comme entraînant une accentuation du caractère électrophile de la fonction cétone. Il en résulte que l'attaque nucléophile par l'organocadmien devrait représenter un stade important dans le cours de la cinétique de la réaction.

Ces considérations nous ont amené à rechercher si les organocadmiens « usuels » sont susceptibles de réagir avec les éthyléniques activés par un groupement  $\text{NO}_2$  en  $\alpha$ .

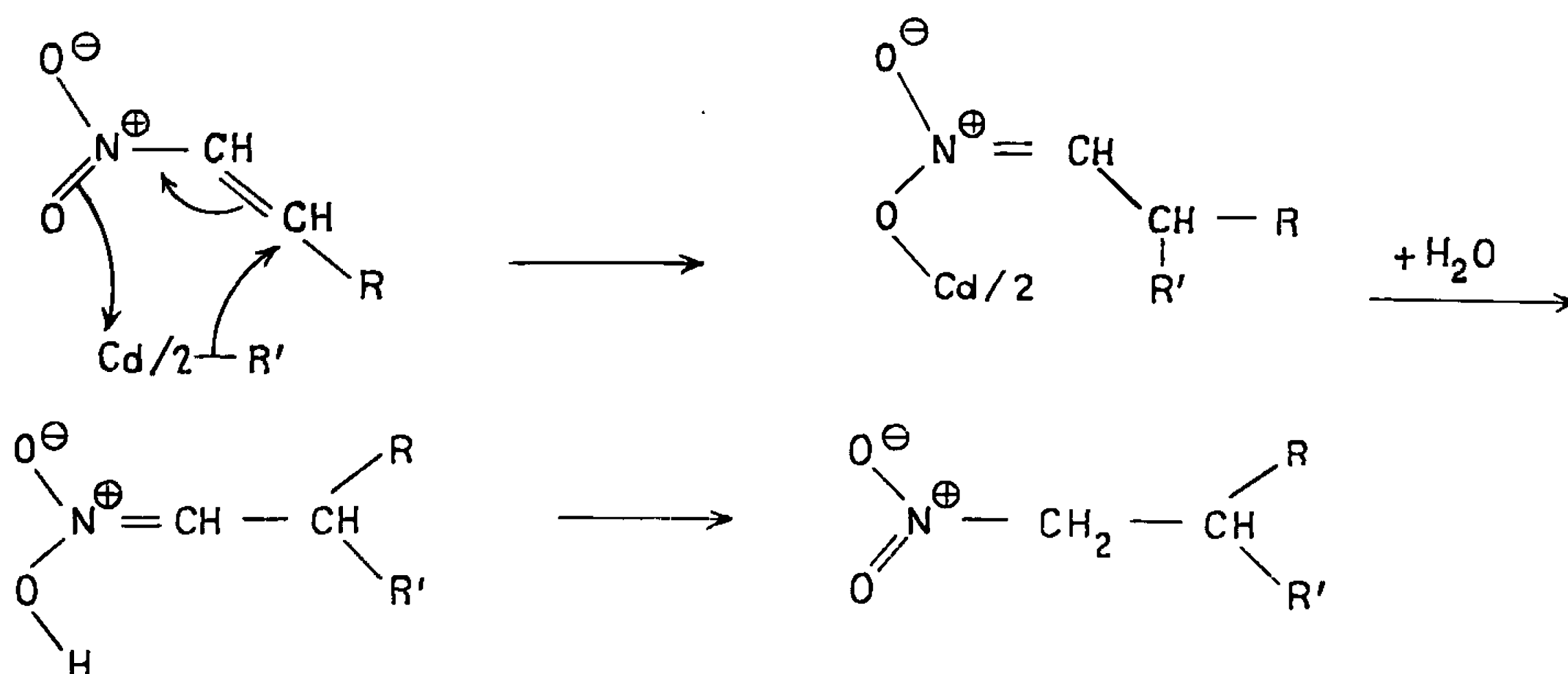
Les composés nitrés vinyliques réagissent sur les organomagnésiens en donnant généralement des mélanges résultant de deux attaques principales possibles, l'une sur le groupement nitro lui-même (réaction 1-2), l'autre sur la fonction éthylénique activée (réaction 1-4). Ces réactions sont susceptibles de conduire à diverses possibilités secondaires.

Les cadmiens, toujours moins réactifs que les magnésiens, étant jusqu'ici considérés, à notre connaissance, comme ne réagissant pas sur les groupements nitro, la conjugaison avec une liaison éthylénique, dans les éthyléniques  $\alpha$ -nitrés, ne devrait pas modifier la situation. Par contre, il se peut que le groupement nitro active suffisamment la liaison éthylénique pour la rendre sensible à l'attaque nucléophile généralement faible d'un cadmien. S'il en est ainsi, on doit obtenir une addition 1-4, et après hydrolyse, un nitroalcane en l'absence de réaction secondaire, contrairement à ce que donnent les magnésiens.

Nous avons étudié la réaction d'une série d'éthyléniques nitrés  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$  avec les cadmiens usuels, produits bruts de la réaction des magnésiens de Grignard sur  $\text{CdCl}_2$ . Sans préjuger de la formule réelle de ces composés, et en les représentant conventionnellement par la formule  $\text{R}-\text{Cd}/_2$ , on peut ainsi proposer de schématiser la réaction par un



transfert circulaire, non établi cependant :



C'est en effet le seul produit que nous avons isolé, dans ces réactions. Les nitroalcanes sont obtenus avec des rendements de 50 à 75 % selon les cas. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Éthylénique nitré.	Cadmien « R—Cd/2 ». (R =).					
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	
	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).
CH <sub>3</sub> —CH=CH—NO <sub>2</sub> . . . . .	60	55/15	55	98—100/30	55	135—140/20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—NO <sub>2</sub> . . . . .	55	75—80/15	60	100—103/20	50	135—138/15
(i)—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —CH=CH—NO <sub>2</sub> . . . . .	55	85/15	60	105/15	50	130/15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—NO <sub>2</sub> . . . . .	76	135—138/15	70	165/15	50	195/15

Les réactions sont effectuées dans l'éther, en solutions de concentrations de l'ordre de 1 mole/l, l'éthylénique nitré étant ajouté dans le cadmien. La réaction est complétée par un reflux d'une heure et le produit est finalement décomposé par l'acide sulfurique dilué.

Il suffit d'utiliser le cadmien dans les proportions théoriques. Le rendement reste en effet le même si l'on triple la quantité de cadmien.

Les cadmiens peuvent donc, malgré leur faible réactivité générale, s'additionner sur une liaison éthylénique activée par un groupement nitro. Leur inertie relative à l'égard des groupements nitro fait que la réaction est alors beaucoup plus sélective, que dans le cas des magnésiens.

(\*) Séance du 28 février 1966.

(<sup>1</sup>) S. KOLLONITSCH, *Nature*, 188, 1960, p. 140; E. HENRY-BASCH, F. HUET, B. MARX et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3694; E. HENRY-BASCH, J. MICHEL et P. FRÉON, *Ibid.*, 260, 1965, p. 5809; L. LE GUILLY, J. CHENAULT et F. TATIBOUËT, *Ibid.*, 260, 1965, p. 6634.

(<sup>2</sup>) J. MICHEL, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6171.

(<sup>3</sup>) G. D. BUCKLEY, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1494.

(Laboratoire de Synthèse organique,  
Faculté des Sciences, Bâtiment 411, Orsay, Essonne.)

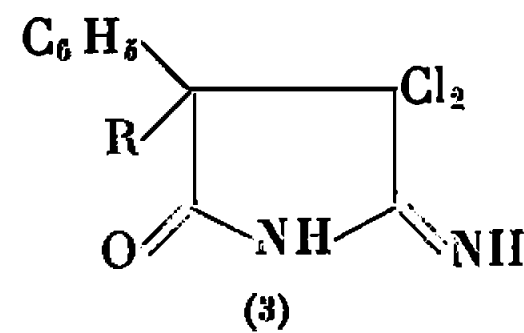
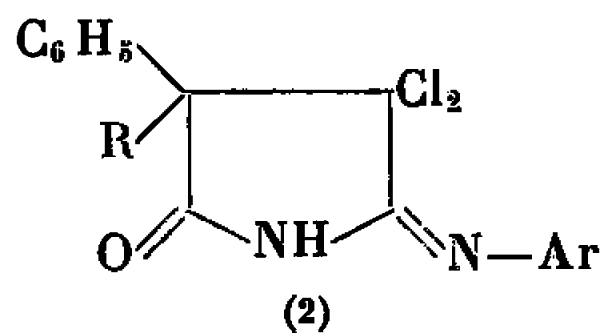
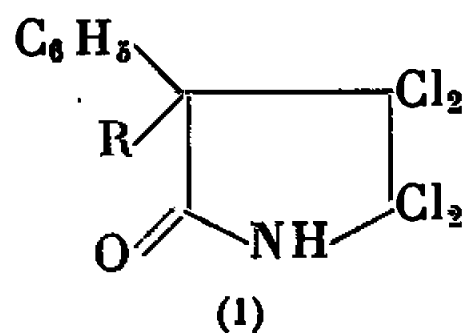


CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines aliphatiques et aromatiques sur les tétrachloro-2.2.3.3 succinimides disubstitués en 4 et étude de la structure imino ou amino des composés obtenus.* Note (\*) de MM. **PAUL PLUSQUELLEC** et **ANDRÉ FOUCAUD**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des amines aromatiques ou aliphatiques sur les tétrachloro-2.2.3.3 succinimides disubstitués en 4 conduit, soit à des imino-2 pyrrolidinones-5 (A), soit à des amino-2  $\Delta_1$ -pyrrolinones-5 (B). La forme tautomère qui existe en solution est mise en évidence par spectroscopies ultraviolette et infrarouge ainsi que par résonance magnétique nucléaire. C'est la forme (A) qui prédomine dans les composés qui dérivent des amines aromatiques et la forme (B) dans ceux qui dérivent des amines aliphatiques.

Nous avons montré, dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, que l'action de  $\text{PCl}_5$  sur les succinimides  $\alpha$ ,  $\alpha$ -disubstitués conduisait aux chlorures (1). Ces chlorures, placés en solution dans le dioxanne et traités par une amine aromatique  $\text{ArNH}_2$  conduisent à des composés qui existent en solution surtout sous forme d'arylimino-2 pyrrolidinones-5 (2). Comme les imino-2 pyrrolidinones-5 (3) <sup>(1)</sup>, ces composés présentent, dans  $\text{CCl}_4$ , deux bandes d'absorption infrarouge, l'une moyenne, vers  $1760\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) et l'autre intense, vers  $1680\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ) (ces deux vibrations pouvant être couplées). Les fréquences sont relativement élevées, comme dans les composés (3), ce qui est l'indice d'une faible conjugaison, et par suite indiquent une position exocyclique de la double liaison  $\text{C=N}$ .

Ces composés possèdent des propriétés acides et sont hydrolysés en succinimides  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlorés correspondants.



Les chlorures d'imides N-substitués (4) donnent, avec les mêmes amines aromatiques primaires, des aryliminopyrrolidinones (5) qui sont hydrolysés en succinimides N-substitués correspondants. La position de la double liaison  $\text{C=N}$  est donc connue sans ambiguïté dans ces composés (5) qui présentent des propriétés spectroscopiques voisines de celles des arylimino-pyrrolidinones (2), ce qui confirme la structure proposée pour ces derniers (tableau I). Il n'a pas été possible, avec notre mode opératoire, de condenser la N-méthylaniline sur les chlorures (1).

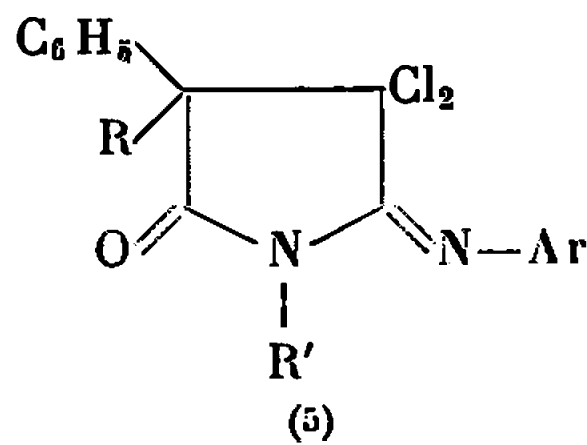
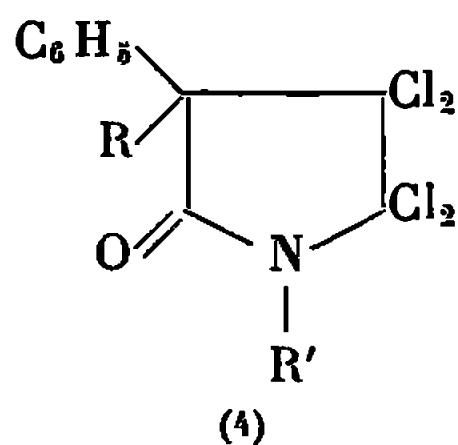




TABLEAU I.  
*Spectres ultraviolet et infrarouge.*

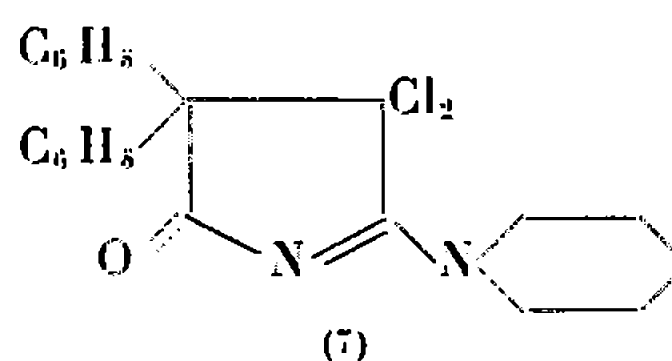
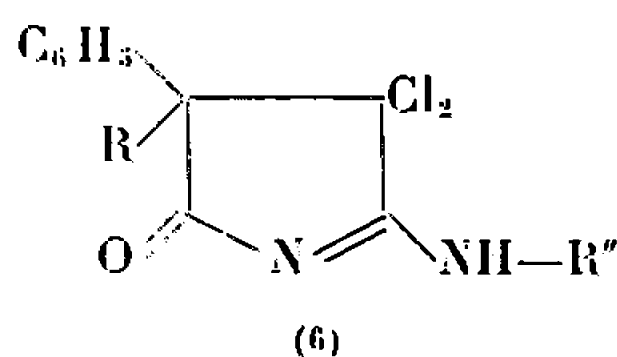
	Composés (2).			Composés (5).				
R.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	CH <sub>3</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	CH <sub>3</sub> .	CH <sub>3</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	CH <sub>3</sub> .	CH <sub>3</sub> .
R'.....	H.	H.	H.	CH <sub>3</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	CH <sub>3</sub> .	CH <sub>3</sub> .
Ar.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .
F(°C).....	236	171	174-176	127	137-138	137	124-126	142-144
$\nu_{C=O}$ .....	1 766	1 770	1 764	1 756	1 764	1 765	1 760	1 766
$\nu_{C=N}$ .....	1 713	1 706	1 705	1 683	1 695	1 697	1 688	1 680
$\nu_{N-H}$ .....	3 395	3 401	3 405	—	—	—	—	—
$\lambda_1$ (m $\mu$ ).....	—	227,5	—	232,5	226	225	232	233,5
$\epsilon_1$ .....	—	16 400	—	25 900	18 700	19 700	26 600	27 600
$\lambda_2$ (m $\mu$ ).....	—	285	289	306	304	—	308	312
$\epsilon_2$ .....	—	8 000	8 700	2 650	2 870	—	1 720	3 240

L'action d'une amine aliphatique primaire R''—NH<sub>2</sub> (R''=CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) sur les chlorures (1) donne des composés dont les propriétés diffèrent nettement de celles des aryliminopyrrolidinones (2) (tableau II).

TABLEAU II.  
*Spectres infrarouge et ultraviolet des composés (6).*

R.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	CH <sub>3</sub> .	CH <sub>3</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .
R''.....	CH <sub>3</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	CH <sub>3</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	CH <sub>3</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .
F(°C).....	270-271	223	192-194	152-154	181-182	149-150
$\nu_{C=O}$ (CCl <sub>4</sub> ).....	1 754	1 752	1 756	1 753	1 753	1 750
$\nu_{C=N}$ (CHCl <sub>3</sub> ).....	1 612	—	1 613	1 604	—	1 604
$\nu_{N-H}$ (CCl <sub>4</sub> ).....	3 427	3 419	3 434	3 419	3 430	3 419
$\lambda$ (m $\mu$ ).....	249	251	247,5	248	—	250
$\epsilon$ .....	16 000	15 400	15 900	16 150	—	15 900

Leurs spectres d'absorption ultraviolette (solutions dans l'éthanol) révèlent une bande de conjugaison intense, à une longueur d'onde plus élevée que celles des succinimides, qui absorbent vers 205 m $\mu$ . En solution dans CCl<sub>4</sub>, la bande  $\nu_{C=O}$ , d'intensité moyenne, est à une fréquence un peu plus basse qu'avec les composés (2) ou (5). La bande  $\nu_{C=N}$ , intense, apparaît vers 1600 cm<sup>-1</sup> lorsque ces composés sont en suspension solide; elle n'est pas déplacée par deutériation et reste encore dans la même région lorsqu'on utilise des solutions dans le chloroforme. Ces résultats, qui montrent une forte conjugaison entre le carbonyle et le groupement C=N, nous ont conduits à proposer, pour représenter ces composés, la formule (6).



Cette hypothèse est confirmée par la synthèse du composé (7), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, F 190°, qui résulte de l'action de la pipéridine sur le chlorure (1, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), où la double liaison carbone azote est dans une



position connue et dont les propriétés physiques sont analogues à celles des pyrrolinones (6) :  $\lambda_{\max} = 265 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 18\,400$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1742 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ );  $\nu_{\text{C=N}} = 1585 \text{ cm}^{-1}$  (suspension solide) et  $1575 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

D'autre part, nous avons enregistré les spectres de RMN de la pyrrolinone (6,  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ), en solution dans  $\text{CHCl}_3$ , avec le tétraméthylsilane comme référence interne, à 25 et à 60 MHz. Dans les deux cas, on observe, pour les protons du groupe méthyle fixé sur l'azote, un doublet centré à  $\delta = 3,20 \cdot 10^{-6}$ ; la séparation des deux pics, indépendante du champ magnétique, est de 5 Hz, ce qui est compatible avec une constante de couplage entre le proton fixé sur l'azote et les protons du méthyle (<sup>2</sup>). L'existence d'un mélange d'isomères *cis-trans* autour d'une double liaison C=N exocyclique, qui aurait été possible (<sup>3</sup>), est donc exclue.

Les pyrrolinones (6) possèdent des propriétés basiques marquées, ce qui les différencie des iminopyrrolidinones (2). Cependant, comme pour (2) ou (5), l'hydrolyse acide de (6) donne les succinimides  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlorés correspondants. Remarquons enfin, qu'il n'a pas été possible de condenser, avec le mode opératoire utilisé, une amine aliphatique primaire sur les chlorures d'imides N-substitués (4), probablement par suite de l'impossibilité d'obtenir une structure analogue à (6).

*En conclusion*, la structure imino existe en solution dans  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{CHCl}_3$ , lorsque la double liaison exocyclique C=N est conjuguée avec un groupement aromatique, comme dans le cas des iminoisoindolines (<sup>4</sup>). Dans les autres cas, on obtient la forme amino et la double liaison est endocyclique. Le comportement de ces composés est analogue à celui des imino-2 oxazolidinones-4, imino-2 thiazolidinones-4 ou des imino-2 sélénazolidinones-4 [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)].

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) A. FOUCAUD et P. PLUSQUELLEC, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 774.

(<sup>2</sup>) G. O. DUDEK et R. H. HOLM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2691.

(<sup>3</sup>) D. Y. CURTIN et J. W. HAUSSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3474.

(<sup>4</sup>) P. F. CLARK, J. A. ELDDIDGE et J. H. GOLDEN, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4135.

(<sup>5</sup>) H. NAJER, R. GIUDICELLI, C. MOREL et J. MENIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.

(<sup>6</sup>) C. F. HOWELL, N. Q. QUINONES et R. A. HARDY, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1686.

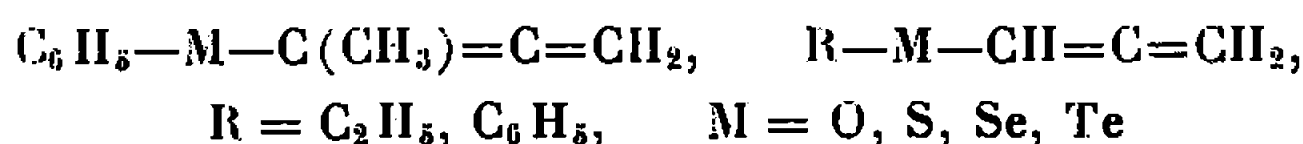
(<sup>7</sup>) J. F. GIUDICELLI, J. MENIN et H. NAJER, *Comptes rendus*, 262, Série C, 1966, p. 285.

(Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres de résonance magnétique nucléaire des dérivés alléniques des éléments de la colonne VI b.* Note (\*) de M<sup>me</sup> MARIE-PAULE SIMONNIN et M. GUY POURCELOT, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres R. M. N. des allènes de type :



sont décrits. L'influence de la nature de l'hétéroatome sur les déplacements chimiques et les constantes de couplage est discutée.

La résonance magnétique nucléaire des systèmes alléniques a suscité l'intérêt de divers chercheurs : en effet, les constantes de couplage observées dans ces systèmes insaturés sont élevées, bien que les protons couplés soient séparés par quatre ou cinq liaisons.

Ainsi, dans l'allène, le couplage à travers quatre liaisons  $^4J$  est de 7,0 Hz <sup>(1)</sup>. Des valeurs comprises entre 5,8 et 7,3 Hz ont été reportées dans la littérature pour différents systèmes alléniques diversement substitués [<sup>(1)</sup> à <sup>(6)</sup>].

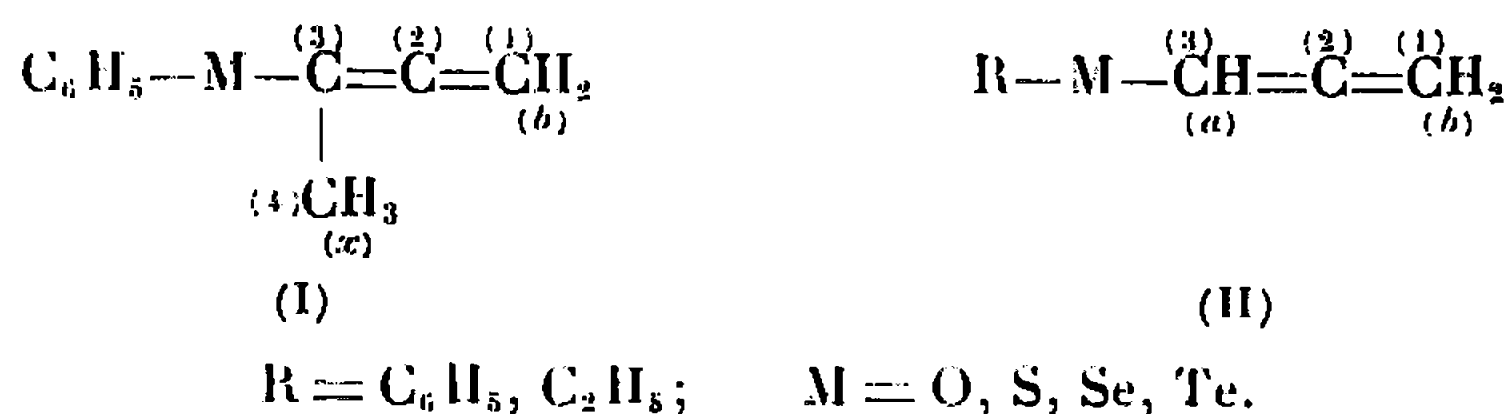
Dans les allènes portant un substituant hydrocarboné ( $\text{>CH-CH=C-CH-}$ ) le couplage à travers cinq liaisons  $^5J$  est généralement compris entre 2 et 3 Hz [<sup>(3)</sup> à <sup>(7)</sup>].

L'étude des signes relatifs des constantes de couplage dans les systèmes alléniques a montré que les couplages  $^4J$  et  $^5J$  sont de signe opposé, le couplage  $^5J$  étant vraisemblablement positif, et  $^4J$  négatif [<sup>(3)</sup>, <sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>], résultats en accord avec les conclusions de Karplus <sup>(10)</sup>.

Un travail récent a montré que l'existence d'une dissymétrie axiale conduisait à une inéquivalence des protons dans certains composés alléniques <sup>(11)</sup>.

Nous avons étudié les spectres de résonance protonique des dérivés alléniques des éléments de la colonne (VI b). La préparation de ces composés a fait l'objet d'une Note précédente <sup>(12)</sup>.

Les composés étudiés sont des types :





M.....	O.		S.		Se.		Te.	
	Sans solvant.	Solution diluée.	Sans solvant.	Solution diluée.	Sans solvant.	Solution diluée.	Sans solvant.	Solution diluée.
(I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—M—}\underset{\substack{  \\ \text{CH}_3 \\ (x)}}{\text{C}}=\underset{(b)}{\text{C}}=\text{CH}_2$								
$\delta b \pm 0,02$ .....	5,03	5,10	4,66	4,72	4,52	4,58	—	—
$\delta x \pm 0,02$ .....	1,96	2,04	1,84	1,91	1,95	2,01	—	—
$\nu b - \nu x \pm 2 \text{ Hz}$ .....	184,2	183,6	169,2	168,6	154,2	154,2	—	—
$^5\text{Jbx} \pm 0,1 \text{ Hz}$ .....	3,1	—	3,1	—	3,2	—	—	—
(II) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—M—}\underset{(a)}{\text{CH}}=\underset{(b)}{\text{C}}=\text{CH}_2$								
$\delta a \pm 0,02$ .....	6,76 <sub>3</sub>	6,78 <sub>1</sub>	5,87 <sub>3</sub>	5,89	5,99 <sub>3</sub>	5,96	6,16	6,15
$\delta b \pm 0,02$ .....	5,26 <sub>6</sub>	5,39 <sub>8</sub>	4,79 <sub>8</sub>	4,94	4,62	4,71	4,42	4,53
$\nu a - \nu b \pm 1 \text{ Hz}$ .....	89,8 <sub>5</sub>	83	64,6 <sub>2</sub>	57,1 <sub>5</sub>	82,4 <sub>5</sub>	75,0	104,4	97,2
$^4\text{Jab} \pm 0,2 \text{ Hz}$ .....	5,8 <sub>5</sub>	—	6,3 <sub>3</sub>	—	6,2	—	6,4	—
(II) $\text{C}_2\text{H}_5\text{—M—}\underset{(a)}{\text{CH}}=\underset{(b)}{\text{C}}=\text{CH}_2$								
$\delta a \pm 0,02$ .....	—	—	5,74 <sub>6</sub>	5,69	—	—	—	—
$\delta b \pm 0,02$ .....	—	—	4,93 <sub>3</sub>	4,95	—	—	—	—
$\nu a - \nu b \pm 1 \text{ Hz}$ .....	—	—	48,7 <sub>5</sub>	44,3	—	—	—	—
$^4\text{Jab} \pm 0,2 \text{ Hz}$ .....	—	—	6,4	—	—	—	—	—

Les spectres des composés (I) sont du type  $A_2X_3$  (triplet, quadruplet). Ceux des dérivés (II) sont du type  $AB_2$  (spectres du 2<sup>e</sup> ordre).

Les spectres de résonance protonique ont été enregistrés à 60 MHz avec un appareil Varian A 60. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage ont été déterminés sur les liquides purs et sur des solutions de différentes concentrations dans le tétrachlorure de carbone. Alors que les déplacements chimiques varient avec la concentration de la solution, les constantes de couplage restent sensiblement constantes.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Les valeurs expérimentales montrent que les déplacements chimiques sont influencés par la dilution, la nature aliphatique ou aromatique du radical lié à l'hétéroatome, et par la nature de cet hétéroatome.

*Influence de la dilution.* — Dans les deux types d'allènes (I) et (II), la dilution déplace généralement les bandes vers les champs faibles, sauf pour le proton  $a$  (II) de l'éthylthio- du phénylsélénio- et du phényltelluro-allène, où l'effet de dilution est très faible.

De plus, cet effet de dilution sur les déplacements chimiques est beaucoup plus important pour les protons  $b$  que pour le proton  $a$  dans les allènes de type (II).



*Influence de la nature du radical lié à l'hétéroatome.* — Cette influence est illustrée dans le cas des thioéthers alléniques de type (II) :  $R = C_6H_5$ ,  $C_2H_5$ .

En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, le déplacement chimique des protons  $b$  est sensiblement le même dans les deux cas, tandis que la résonance du proton  $a$  apparaît à champ plus faible dans le dérivé phénylé. Cet effet semble attribuable, du moins partiellement, à l'influence spatiale du cycle aromatique sur le proton  $a$ .

*Influence de la nature de l'hétéroatome.* — Les déplacements chimiques observés pour les protons  $b$  portés par C (1) diminuent selon la séquence O, S, Se, Te, correspondant à l'électronégativité du radical substituant, ceci dans les deux types d'allènes (I) et (II). Un résultat analogue a été décrit dans le cas des halogénoallènes (type II) où l'on observe l'ordre Cl, Br, I (2).

Par contre, lorsque les protons sont portés par C (3) ou C (4) (protons  $a$  ou  $x$ ), donc proches de l'hétéroatome, les valeurs de  $\delta$  se placent cette fois dans l'ordre : O, Te, Se, S.

Une inversion semblable est également observée dans le cas des halogénoallènes, où la résonance du proton  $b$  apparaît dans l'ordre : Br, Cl, I (2).

Une explication qualitative a été proposée (2), en considérant la variation d'anisotropie due à la polarisation du système d'électrons  $\pi$  le long de l'axe C—C—C. Toutefois, cette hypothèse ne tient pas compte de l'effet mésomère qu'on peut attendre dans le cas des dérivés chloré ou oxygéné.

*Constantes de couplage.* — Dans les allènes de type (I), le couplage à travers cinq liaisons  $^5J_{bx}$  ne semble que peu influencé par la nature de l'hétéroatome.

Dans les allènes de type (II), le couplage à travers quatre liaisons  $^4J_{ab}$  est plus faible que dans l'allène lui-même ( $^4J = 7,0$  Hz) (1) et ce couplage est nettement influencé par la nature de l'hétéroatome, puisque les valeurs expérimentales varient de  $^4J_{ab} = 6,4$  Hz pour  $M = Te$  à  $^4J_{ab} = 5,8$  Hz pour  $M = O$ .

Ici encore, les résultats sont similaires à ceux décrits pour les halogénoallènes (2) :  $^4J_{ab} = 6,3$  pour  $X = I$  et  $^4J_{ab} = 6,1$  pour  $X = Cl, Br$ .

L'influence de la nature de l'hétéroatome sur le couplage  $^4J_{ab}$  dans les systèmes alléniques est à rapprocher des conclusions obtenues en série vinylique : dans ces dérivés insaturés, il existe une relation approximativement linéaire entre l'électronégativité du premier atome attaché au groupe vinyle et chacune des trois constantes de couplage  $J_{gem}$ ,  $J_{cis}$ ,  $J_{trans}$  [(13), (14), (15)].

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(1) E. B. WHIPPLE, J. H. GODSTEIN et W. E. STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4761.



- (2) E. B. WHIPPLE, J. H. GOLDSTEIN et L. MANDELL, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1109.
- (3) E. I. SNYDER et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1582.
- (4) R. K. KULLNIG et F. C. NACHOD, *J. Chem. Phys.*, 67, 1963, p. 1361.
- (5) E. VINCENT, L. PUJOL et J. METZGER, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 35, 1964, p. 3.
- (6) J. H. VAN BOOM, P. P. MONTIJN, L. BRAUNDSMA et J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 31.
- (7) E. L. ALLRED, D. M. GRANT et W. GOODLETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 673.
- (8) S. L. MANATT et D. D. ELLEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1579.
- (9) R. C. FERGUSON, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1594.
- (10) M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1842.
- (11) M. L. MARTIN, R. MANTIONE et G. J. MARTIN, *Tetrahedron Lett.*, 36, 1965, p. 3185.
- (12) G. POURCELOT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2847.
- (13) C. N. BANWELL et N. SHEPPARD, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 351.
- (14) J. S. WAUGH et S. CASTELLANO, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1900.
- (15) T. SCHAEFER, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1.

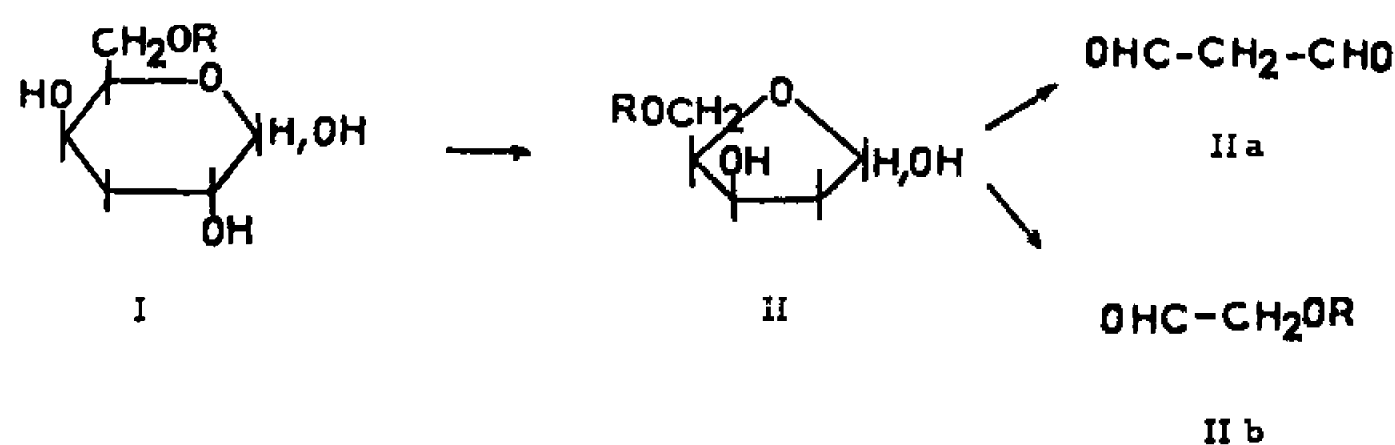
(Laboratoire de Spectrographie  
et Laboratoire de Recherches de Chimie organique,  
École Nationale Supérieure de Chimie,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation periodique du désoxy-3 D-galactose (désoxy-3 D-xylo-hexose) et du désoxy-3 di-o-acétyl-5.6 D-galactofuranose.*  
 Note (\*) de M. KOSTAS ANTONAKIS, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle synthèse du désoxy-2 D-xylose, par oxydation periodique du désoxy-3 di-o-acétyl-5.6 D-galactofuranose, est décrite. Les résultats d'une étude comparée de l'action du periodate de sodium sur ce dernier composé, sur le désoxy-3 D-galactose et sur le désoxy-3 D-galactose phosphate-6, sont exposés.

Bien que des travaux portant sur la synthèse du désoxy-2 D-xylose (VII) — qui est le seul isomère du désoxy-2 D-ribose dans la série D — aient déjà été publiés [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)], ce composé reste néanmoins difficilement accessible. La synthèse que nous exposons permet l'obtention facile de ce désoxy-pentose, les rendements de toutes les étapes intermédiaires étant par ailleurs, satisfaisants.

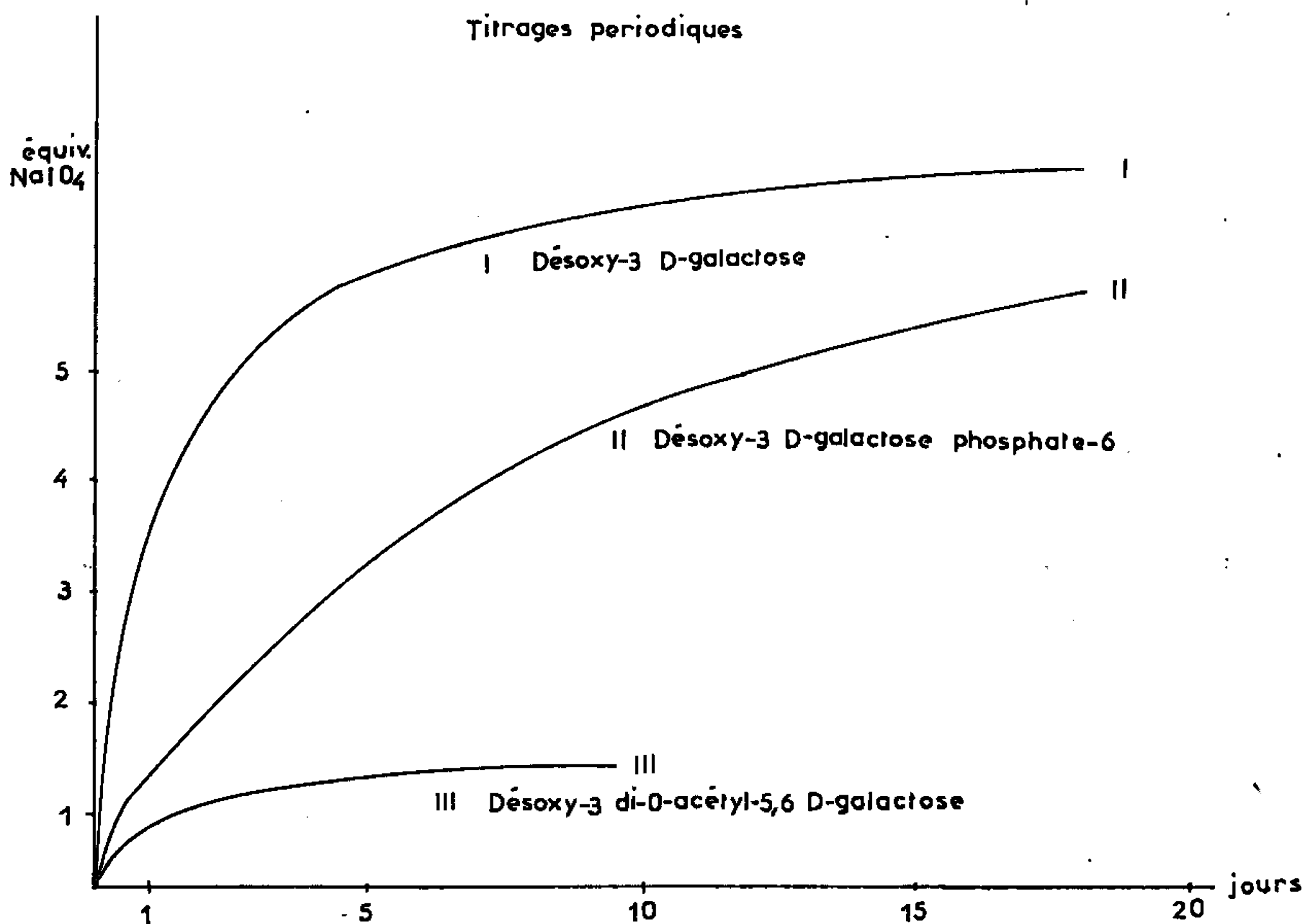


L'oxydation periodique du désoxy-3 D-galactose phosphate-6 (I, R = PO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nous a déjà permis de réaliser la synthèse du désoxy-2 D-xylose phosphate-5 (II, R = PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (<sup>3</sup>). Les mêmes conditions expérimentales appliquées alors au désoxy-3 hexose non phosphorylé (I, R = H) n'avaient pas permis l'obtention du désoxy-2 D-xylose (II, R = H). Ceci est certainement dû à la différence de comportement des hexoses, phosphorylé et non phosphorylé, envers le periodate. En effet, une première mole de periodate attaque le système α-diol et rompt la chaîne carbonée, dans les deux cas, entre les carbones C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> (I). La molécule de désoxy-2 D-pentose non phosphorylé formée, subit une oxydation très rapide. En revanche, celle de désoxypentose phosphorylé est moins rapidement attaquée en raison de la formation — à côté du malondialdéhyde (II a) — de glycol aldéhyde phosphate (II b, R = PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) qui est stable envers le periodate.

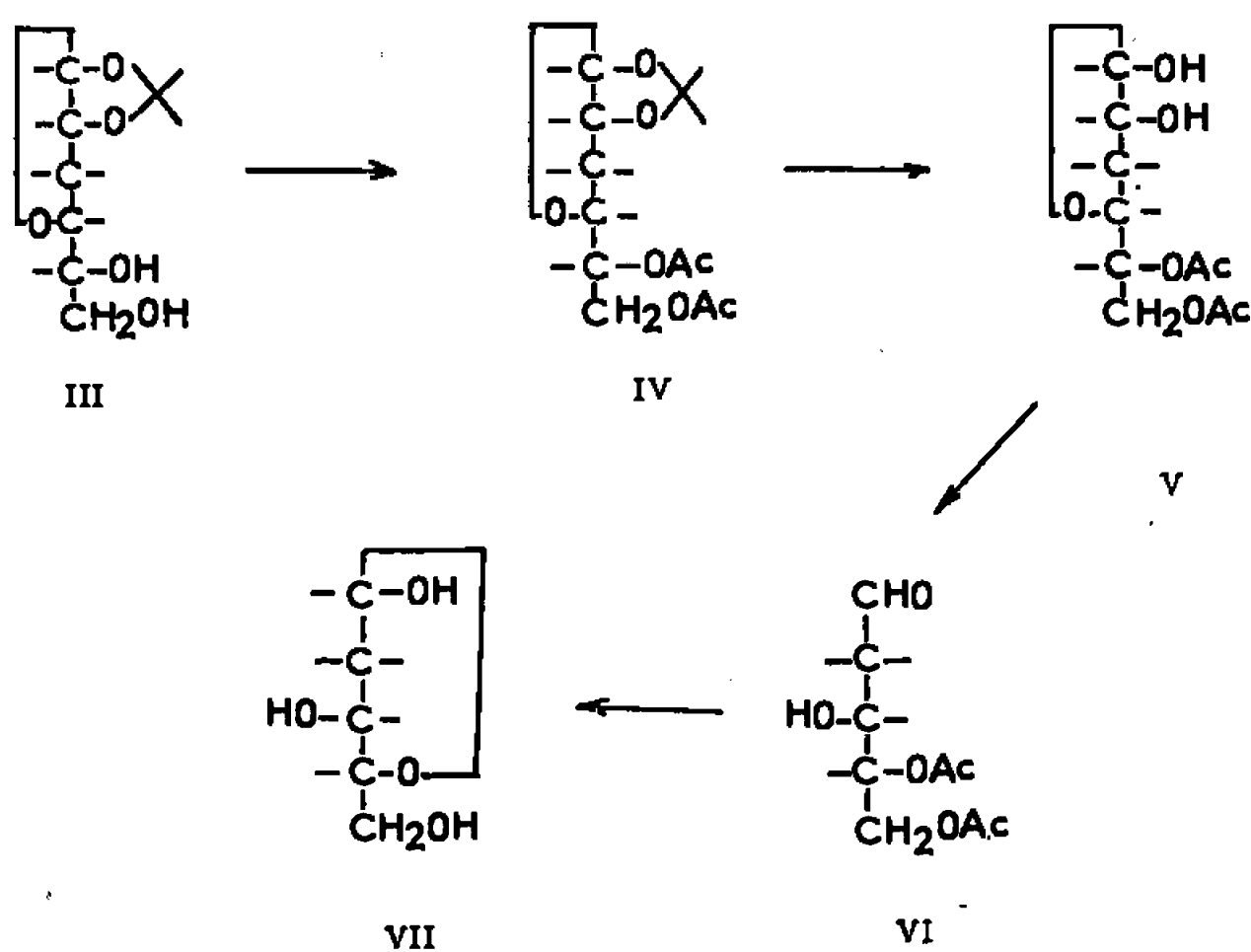
Les courbes de titration periodique montrent d'ailleurs clairement la différence des vitesses d'oxydation des deux molécules considérées. En effet, on remarque que le désoxy-3 D-galactose est oxydé par quatre moles de periodate en 24 h, tandis que son dérivé phosphorylé n'est attaqué que



par une seule mole de réactif dans le même temps. Ainsi, si le désoxy-2 D-xylose phosphate-5 a été obtenu sans grande difficulté sous forme de sel de baryum (dont la solubilité dans l'eau et l'alcool diffère de celle de



Courbes des titrages periodiques.



l'iodate et periodate de sodium), le désoxy-2 D-xylose n'a pas pu être obtenu par oxydation directe du désoxyhexose (le comportement de ce pentose dans les solvants utilisés étant, en outre, très voisin de celui du désoxy-3 D-galactose).



Nous avons ainsi été amené à envisager le « blocage » des fonctions alcool en C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>, du désoxy-3 D-galactose (I, R = H) et l'oxydation à l'aide de periodate de sodium du désoxy-3 di-o-acétyl-5.6 D-galactofuranose (V) obtenu, lequel comporte deux hydroxyles voisins libres sur C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>.

La synthèse de cet hexose diacétylé (V), nous l'avons réalisée à partir de l'isopropylidène-1.2 désoxy-3 D-galactofuranose (III), composé dont la synthèse a comme point de départ le glucose <sup>(\*)</sup>. Une acétylation de cet isopropylidène désoxyhexose, à l'aide d'anhydride acétique dans la pyridine, nous a conduit à l'isopropylidène-1.2 di-o-acétyl-5.6 désoxy-3 D-galactofuranose (IV), F 53<sup>o</sup>,5; calculé %, C 54,20; H 6,94; trouvé %, C 54,39; H 6,96. L'hydrolyse acide de ce dernier à l'aide de HCl, N/10 a permis d'atteindre le désoxy-3 di-o-acétyl-5.6 galactofuranose (V); R<sub>f</sub> 0,85 (But OH/Ac OH/H<sub>2</sub>O, 15/5/15). Calculé %, C 48,40; H 6,45; trouvé %, C 49,01; H 7,07. L'action d'une mole de periodate de sodium sur ce désoxyhexose diacétylé nous a conduit au di-o-acétyl-4.5 désoxy-2 D-xylose (VI) qui donne une réaction positive avec le réactif de Dische ainsi qu'avec les réactifs des sucres réducteurs, R<sub>f</sub> 0,92 (même solvant). La désacétylation à l'aide de méthylate de sodium, du désoxypentose acétylé, nous a enfin conduit au désoxy-2 D-xylose (VII), F 89-94<sup>o</sup> (MeOH/éther). Les tests des sucres réducteurs et de Dische sont positifs et ce désoxypentose est oxydé par le periodate, R<sub>f</sub> 0,66 (même solvant). Calculé %, C 44,78; H 7,46; trouvé %, C 44,82; H 7,58.

L'extension de cette méthode à d'autres désoxyhexofuranoses pourra conduire aux désoxypentoses correspondants; on pourra ainsi envisager la synthèse du désoxy-2 D-ribose par oxydation periodique du di-o-acétyl-5.6 désoxy-3 D-glucofuranose.

Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Marie-Jo Arvor.

(\*) Séance du 13 avril 1966.

(<sup>1</sup>) P. A. LEVÈNE et T. MORI, *J. Biol. Chem.*, 83, 1929, p. 803.

(<sup>2</sup>) W. G. OVEREND, F. SHAFIZADEH et M. STACEY, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1027.

(<sup>3</sup>) F. WEYGAND et H. WOLZ, *Ber.*, 85, 1952, p. 256.

(<sup>4</sup>) H. ZINNER, G. WULF et R. HEINATZ, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3536.

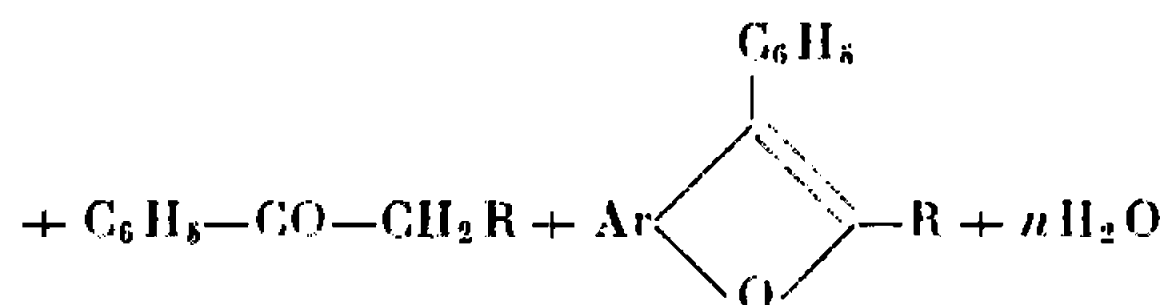
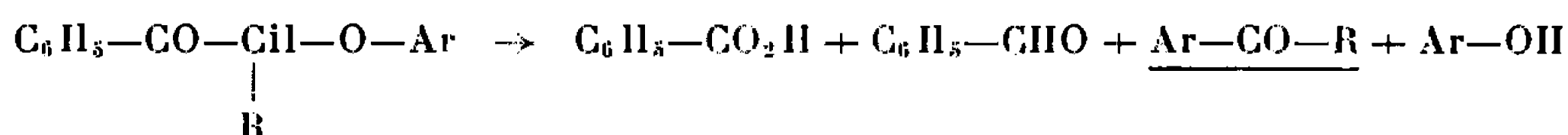
(<sup>5</sup>) K. ANTONAKIS, *Thèse*, Paris, 1964.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne* <sup>(1)</sup>. Sur la formation de bz-formyl et de bz-acétyl benzofurannes par pyrodécomposition de benzofuryloxyacétophénones et d' $\alpha$ -(benzofuryloxy) propiophénones. Note (\*) de MM. RENÉ ROYER, JEAN-LUC DEROCQUE, PIERRE DEMERSEMAN et M<sup>me</sup> ANDRÉE CHEUTIN, présentée par M. Henri Moureu.

Les pyrodécompositions des quatre diméthyl-2.3 benzofuryloxyacétophénones conduisent notamment, avec des rendements supérieurs à 10 %, aux bz-formyl diméthyl-2.3 benzofurannes encore inconnus jusqu'ici, en plus des divers produits formés par rupture thermique des deux liaisons adjacentes à leur groupe méthylène ou par cyclodéshydratation intramoléculaire. Celles des  $\alpha$ -(diméthyl-2.3 benzofuryloxy-5 ou 6 ou 7) propiophénones engendrent respectivement, avec des rendements plus faibles, les diméthyl-2.3 acétyl-5 ou 6 ou 7 benzofurannes qui avaient déjà été préparés par d'autres méthodes.

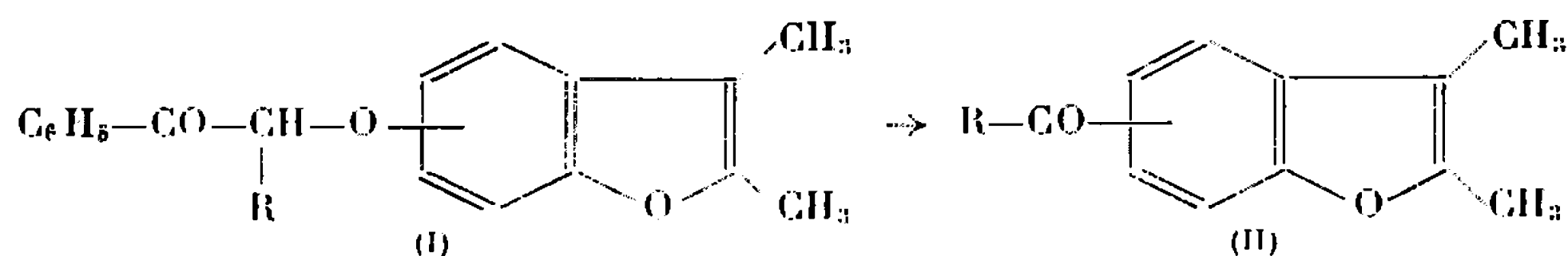
L'un de nous a montré [(2) à (5)] que les aryloxyacétophénones et les  $\alpha$ -(aryloxy) propiophénones ne peuvent être distillées à la pression normale sans subir une pyrodécomposition qui conduit en particulier, par un mécanisme non encore élucidé sur lequel nous reviendrons prochainement, à des dérivés respectivement formylés ou acétylés de leur groupe aryle :



Nous avons déjà utilisé ce procédé pour élaborer des aldéhydes (6) et des cétones (7) dont l'obtention selon d'autres méthodes serait très difficile, sinon impossible. Nous en indiquons ici une nouvelle application pour la préparation des bz-formyl et des bz-acétyl diméthyl-2.3 benzofurannes, de type (II), à partir des benzofuryloxyacétophénones et des  $\alpha$ -(benzofuryloxy) propiophénones, de type (I), obtenues, avec des rendements de 50 à 80 %, par condensation de bromure de phénacyle ou d' $\alpha$ -bromopropiophénone, en présence de carbonate de potassium, dans l'acétone, sur les quatre diméthyl-2.3 bz-hydroxy benzofurannes dont nous avons mis au point les synthèses antérieurement (8). Il nous a semblé utile de définir les conditions d'un tel procédé de formation des dérivés carbonylés du diméthyl-2.3 benzofuranne car ce composé ne peut être formylé directement et son acétylation selon Friedel et Crafts engendre seulement son dérivé acétylé en 6 (9).

Nous avons déjà essayé, sans succès, d'obtenir le diméthyl-2.3 acétyl-4 benzofuranne (II e) par pyrodécomposition de l' $\alpha$ -(diméthyl-2.3 benzofuryloxy-4) propiophénone (I e) (10). Cependant, comme nous avons aussi





Position substituée  
sur l'homocycle  
du benzofuranne.

R.

H.

CH<sub>3</sub>.

4.....	<i>a</i>	<i>e</i>
5.....	<i>b</i>	<i>f</i>
6.....	<i>c</i>	<i>g</i>
7.....	<i>d</i>	<i>h</i>

constaté<sup>(5)</sup> que la pyrodécomposition de l' $\alpha$ -( $\alpha$ -naphtoxy) propiophénone entraîne seulement le craquage de la molécule, alors que celle de l' $\alpha$ -( $\beta$ -naphtoxy) propiophénone fournit bien un dérivé acétylé de réarrangement, nous avons pensé que les éthers cétoniques des diméthyl-2.3 benzofurannes hydroxylés en d'autres positions que 4 pourraient peut-être conduire à de tels dérivés.

Composés de départ F (°C).	Temps de chauffage (mn).	Températures de pyrodécom- position (°C).	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H (%).	Bz-hydroxy diméthyl-2.3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> benzo- ou furannes C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (%).			Benzofurannes Bz-carbonylés	
							Rdt (%).	F (°C).
(I <i>a</i> ) (84)....	5	330-440	5	29	15	13,5	(II <i>a</i> )	10 74
(I <i>b</i> ) (115)....	11	330-450	5	22,5	12,5	9,5	(II <i>b</i> )	12,5 80
(I <i>c</i> ) (91)....	13	335-430	6,5	27	20	12	(II <i>c</i> )	11 72
(I <i>d</i> ) (121)....	8	330-450	7,5	23	17	13	(II <i>d</i> )	11 65
(I <i>e</i> ) (114)....	10	285-405	Traces	27,5	27	0	Néant	
(I <i>f</i> ) (79)....	8	315-440	1,5	33	38	—	(II <i>f</i> )	5,5 78
(I <i>g</i> ) (90)....	9	305-440	1	35	47	—	(II <i>g</i> )	4 77
(I <i>h</i> ) (86)....	10	295-430	2	21	37	—	(II <i>h</i> )	4 57

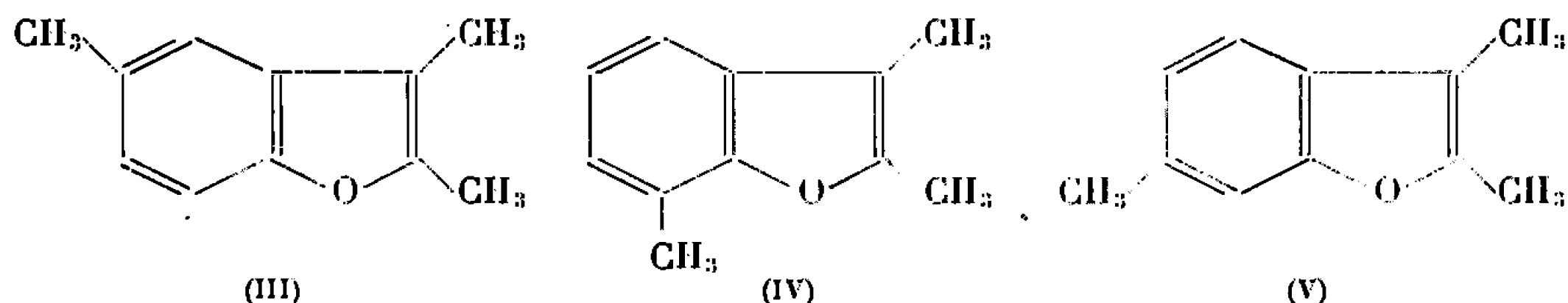
N. B. — Les quantités d'acétophénone et de benzaldéhyde ont été évaluées par dosage en spectrophotométrie infrarouge dans une fraction de distillat (entre 175 et 205°) où ils passent en commun.

C'est ce que l'expérience a confirmé, comme il est montré dans le tableau ci-dessus, puisque les trois benzofuryloxypropiophénones (I *f*), (I *g*) et (I *h*) ont bien donné, respectivement, les diméthyl-2.3 acétyl-5, diméthyl-2.3 acétyl-6 et diméthyl-2.3 acétyl-7 benzofurannes (II *f*), (II *g*) et (II *h*); ces structures ne peuvent être mises en doute car nous les avons déjà formées, sans ambiguïté, par cyclodéshydratation de l'(acétyl-4' phénoxy)-3 butanone-2<sup>(11)</sup>, par acétylation univoque du diméthyl-2.3 benzofuranne<sup>(8)</sup> et par action d'acétonitrile sur le dérivé magnésien du diméthyl-2.3 bromo-7 benzofuranne<sup>(10)</sup>. Il convient de noter que les rendements, très comparables entre eux, des trois transformations précédentes restent inférieurs à ceux qui furent enregistrés lors des pyrodécompositions de certaines autres  $\alpha$ -(aryloxy) propiophénones telles l' $\alpha$ -( $\beta$ -naphtoxy) propiophénone qui donne 23,5 % de  $\beta$ -acétyl naphthalène<sup>(5)</sup> ou les  $\alpha$ -(acyl-4' phénoxy) propiophénones qui peuvent fournir



jusqu'à 30 % de diacyl benzènes (<sup>7</sup>). Cela confirme bien que le taux de réarrangement en dérivé carbonylé de la fraction phénolique  $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ , formée par craquage thermique de l'aryloxypropionophénone en  $\alpha$  de sa fonction cétone, dépend grandement de la nature du groupe aryle de cette fraction et démontre que le noyau benzofurannique se prête mal à un tel réarrangement.

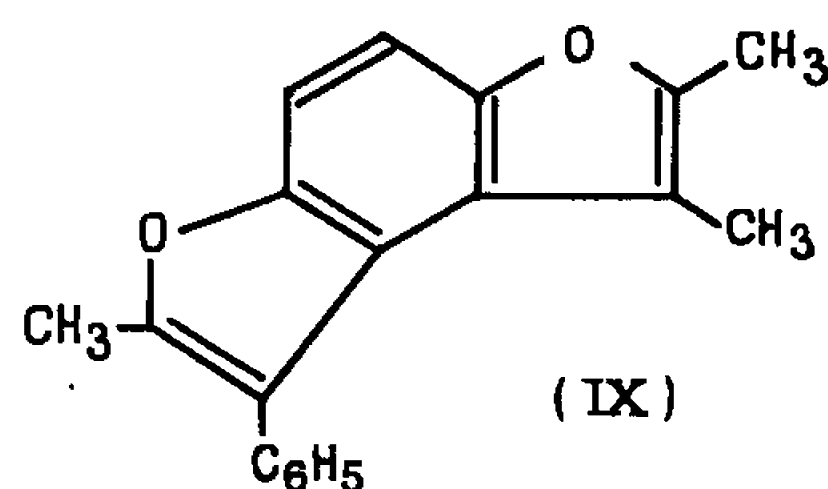
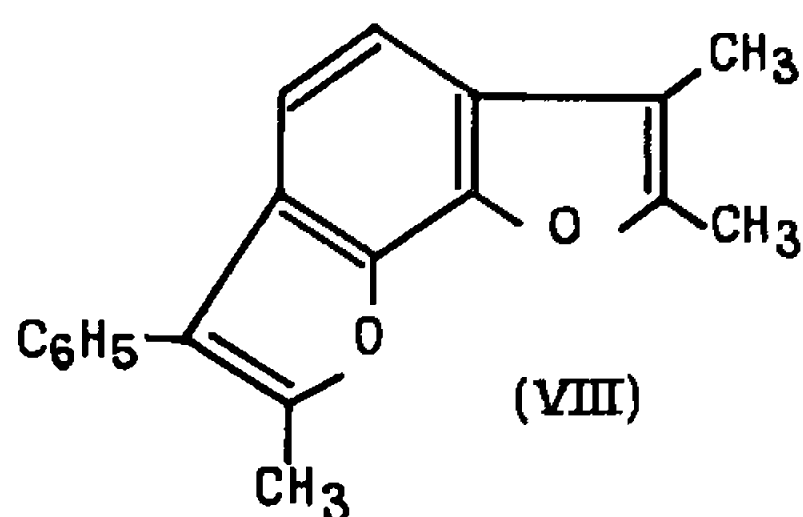
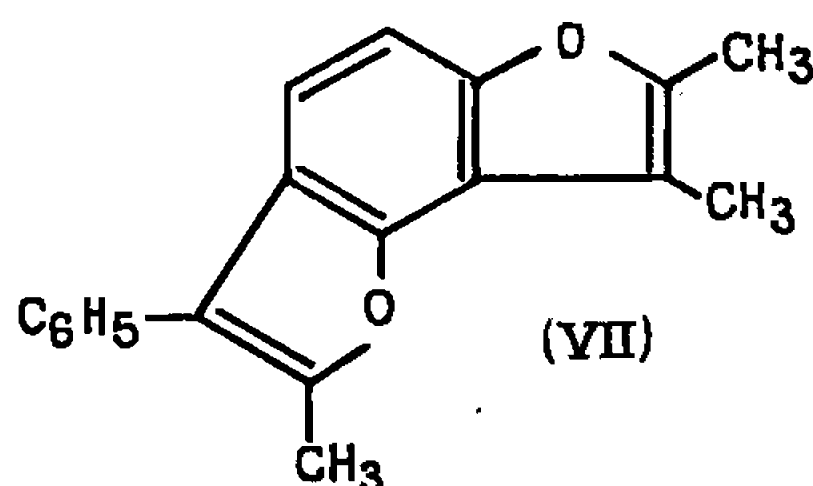
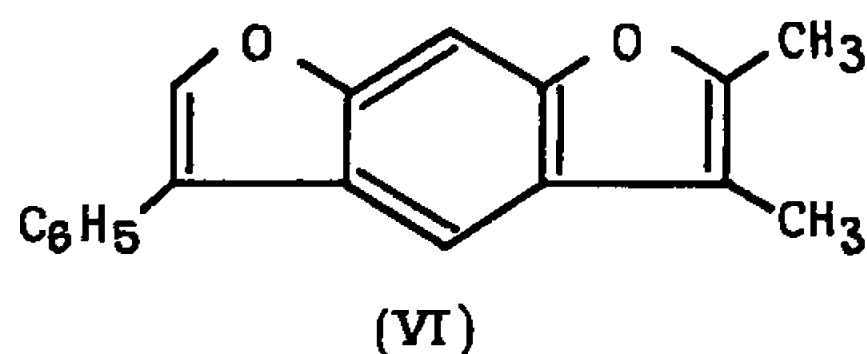
Les pyrodécompositions des (diméthyl-2.3 benzofuryloxy) acétophénones (I a), (I b), (I c) et (I d) ont fourni, avec des rendements un peu supérieurs à 10 %, les quatre bz-formyl diméthyl-2.3 benzofurannes (II a), (II b), (II c) et (II d). Les constitutions de ces composés originaux sont confirmées par le fait que les aldéhydes (II b) et (II d) ont pu être réduits, selon Huang Minlon, avec des rendements de l'ordre de 85 %, en triméthyl-2.3.5 et triméthyl-2.3.7 benzofurannes (III) et (IV) qui étaient déjà connus (<sup>12</sup>). La réduction de l'aldéhyde (II c), dont nous disposons également en quantité suffisante, a donné le triméthyl-2.3.6 benzofuranne (V) ( $\bar{E}_{1,3}$  112°;  $n_{20}^D$  1,5495; picrate : F 116,5°) qui n'avait pas encore été décrit.



Dans tous les cas étudiés ici, une certaine proportion — au maximum de 5 % — de l'aryloxyacétophénone ou de l' $\alpha$ -aryloxypropionophénone échappe à la pyrodécomposition pour subir une cyclodéshydratation en difurobenzène tri ou tétra substitué qu'on trouve dans les queues de distillation, mais qu'il est toujours difficile de séparer et de purifier correctement, soit par cristallisations fractionnées, soit par chromatographie. Le seul composé (F 145°) de ce type que nous ayons pu obtenir à l'état pur, à partir des diverses benzofuryloxyacétophénones étudiées, semble être le diméthyl-2.3 phényl-5 furo (3.2-f) benzofuranne (VI) plutôt que son isomère angulaire; son spectre infrarouge présente en effet une bande à  $835\text{ cm}^{-1}$  comparable à celle, située à  $838\text{ cm}^{-1}$ , que nous avons trouvée dans le spectre d'un tétraméthyl-2.3.5.6 furo (3.2-f) benzofuranne de constitution certaine et dont nous avons montré qu'elle pouvait être considérée comme caractéristique, dans cette série, de l'isolement des sommets non substitués sur l'homocycle (\*). A partir des  $\alpha$ -(benzofuryloxy) propionophénone (I e) et (I h), nous avons respectivement isolé les triméthyl-2.3.5 phényl-6 furo (2.3-e) benzofuranne (VII) (F 127°) et triméthyl-1.2.5 phényl-6 furo (3.2-g) benzofuranne (VIII) (F 129°), dont les structures ne soulèvent pas de problème puisqu'il n'existe qu'une seule position en *ortho* de la chaîne *oxy* cétonique qui puisse être impliquée dans les cyclodéshydratations de ces composés (I e) et (I h). Il n'en est pas de



même pour leur isomère (I f) qui a cependant fourni un seul composé (F 144,5°) que nous considérons comme le triméthyl-2.3.5 phényl-6 furo (3.2-e) benzofuranne (IX), à cause d'une bande à  $807\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de deux sommets voisins libres, dans son spectre infrarouge. Quant à la benzofuryloxypropionophénone (I g), elle a laissé un mélange indémixable des deux triméthyl phényl furobenzofurannes possibles, où semble dominer l'isomère de forme angulaire.



Ce mode de formation des dérivés bz-acétylés et surtout bz-formylés du benzofuranne est une nouvelle illustration de la diversité des possibilités qu'offre la pyrodécomposition des aryloxyacétophénones et de leurs homologues, tant pour la synthèse que pour la détermination des structures organiques. Nous en indiquerons ultérieurement d'autres applications dans le domaine des dérivés hydroxylés des hétérocycles oxygénés, dont nous voulions seulement montrer ici qu'ils étaient aussi aptes que les phénols aromatiques à être utilisés pour une telle pyrodécomposition.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(1) Article XXIX de la série de nos *Recherches sur le benzofuranne*. Pour XXVIII, cf. M. HUBERT-HABART, K. TAKAGI, A. CHEUTIN et R. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse.)

(2) R. ROYER et E. BISAGNI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1468.

(3) R. ROYER et E. BISAGNI, *Chimia*, 13, 1959, p. 335.

(4) R. ROYER et E. BISAGNI, *Helv. chim. Acta*, 42, 1959, p. 2364.

(5) R. ROYER, E. BISAGNI et C. HUDRY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1178.

(6) R. ROYER, E. BISAGNI et A. CHEUTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 278.

(7) R. ROYER, E. BISAGNI et C. HUDRY, *J. Org. Chem.*, 27, 1961, p. 4308.

(8) R. ROYER, E. BISAGNI, C. HUDRY, A. CHEUTIN et M.-L. DESVOYE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1003.

(9) E. BISAGNI et R. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 925.

(10) C. PÈNE, P. DEMERSEMAN, A. CHEUTIN et R. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1966, p. 586.

(11) E. BISAGNI, J.-P. MARQUET, A. CHEUTIN et R. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1466.

(12) R. ROYER, M. HUBERT-HABART, L. RENÉ et A. CHEUTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1259.

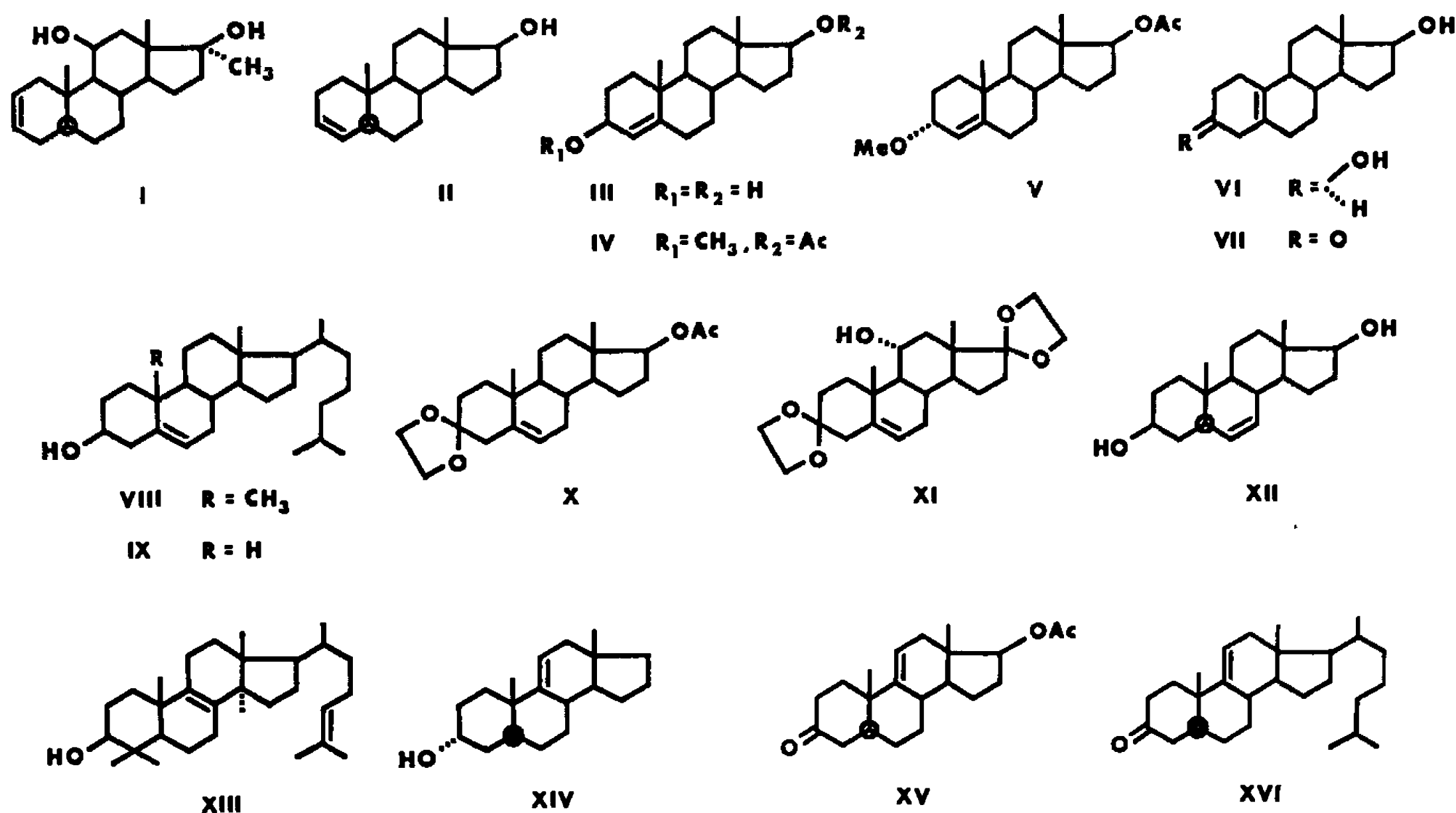
(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium,  
Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5<sup>e</sup>.)



Les doubles liaisons engagées dans des structures cycliques asymétriques présentent un dichroïsme circulaire optique vers 200 nm ( $m\mu$ ). L'amplitude et le signe sont assez constants pour chaque emplacement de la double liaison dans le squelette. Ils varient par contre dans de larges limites lorsque cette position change et quand l'environnement immédiat du chromophore est modifié.

Les méthodes instaurées et développées dans notre laboratoire [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] autorisent maintenant la mesure du dichroïsme circulaire optique sur un grand nombre de chromophores jusqu'ici tenus pour inaccessibles, soit en raison de leur dichroïsme trop faible par rapport à leur absorption, soit du fait de la position dans l'ultraviolet lointain de leur maximum d'absorption (<sup>3</sup>). Le chromophore représenté par la double liaison appartient précisément à ce dernier cas, sa transition optique étant située vers 200 nm (<sup>4</sup>). Puisqu'il est fréquent de le rencontrer dans

Produits.	$\lambda$ m $\mu$ .	$\Delta z$ .	Produits	$\lambda$ m $\mu$ .	$\Delta z$ .
(I) . . . . .	198	0,6	(IX) . . . . .	207	— 6
(II) . . . . .	202	— 3,5	(X) . . . . .	199	2,6
(III) . . . . .	197	— 10	(XI) . . . . .	198	5
(IV) . . . . .	197	— 11,5	(XII) . . . . .	187	— 2,5
(V) . . . . .	202	6,5	(XIII) . . . . .	205	2,2
(VI) . . . . .	200	7,7	(XIV) . . . . .	204	11,5
(VII) . . . . .	203	7,3	(XV) . . . . .	200	11,5
(VIII) . . . . .	200	2,0	(XVI) . . . . .	202	8





des agencements cycliques du type stéroïde ou terpène, il nous a paru intéressant de décrire dans cette Note les caractéristiques dichroïques correspondantes.

Le tableau I résume les données obtenues en éthanol sur les composés stéroïdes (I) à (XVI), composés représentatifs d'une étude portant sur 70 dérivés environ. Quelques exemples de courbes caractéristiques sont fournis par les figures 1 et 2.

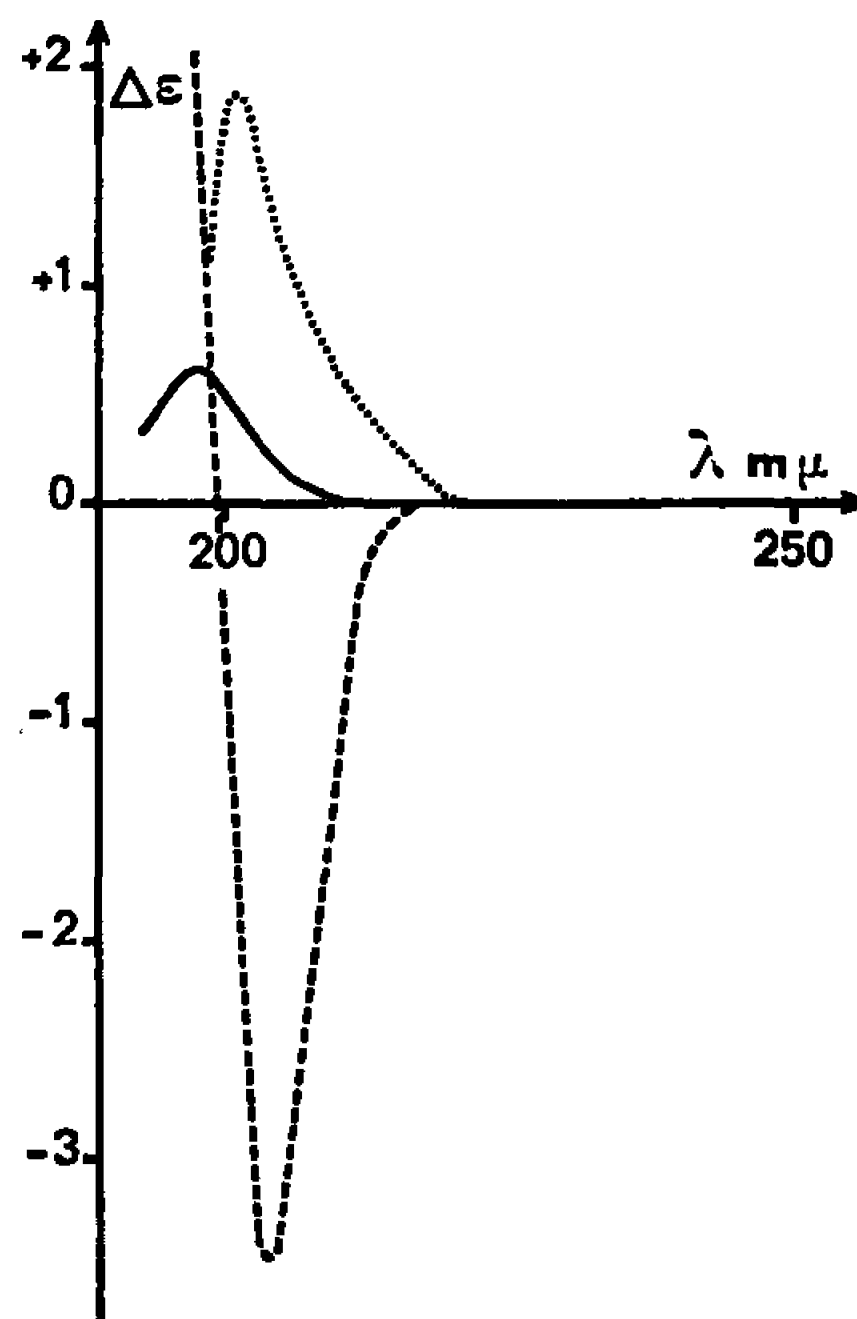


Fig. 1. —,  $\Delta^2$  (I), - - -,  $\Delta^3$  (II), ...,  $\Delta^5$  (VIII).

Les conclusions suivantes peuvent être actuellement déduites de l'ensemble de notre étude :

a. Le domaine de *longueur d'onde* où se situe le maximum d'absorption s'étend de 197 à 207 nm, à l'exception d'un dérivé  $\Delta^6$  qui absorbe à un  $\lambda$  anormalement court. Les limites de ce domaine ne sont pas essentiellement différentes de celles observées en lumière ultraviolette, mais la position du maximum de dichroïsme est systématiquement observée à une longueur d'onde de quelques nm plus grande que celle de l'absorption isotrope.

Il ne s'agit pas là d'un phénomène de maximum apparent, car nous avons respecté les conditions de mesure inhérentes à notre appareillage (<sup>2</sup>), et nous avons vérifié dans plusieurs cas que la loi de Beer était suivie. De fait, la classification en longueur d'onde suivant le degré de substitution de la double liaison, déjà mal définie en lumière ultraviolette, se révèle aussi difficile à l'égard du dichroïsme, où de nombreuses anomalies se font jour.



D'autre part, nous avons observé dans plusieurs cas que la courbe de dichroïsme n'était pas simple et que la branche située vers les fortes longueurs d'onde était suivie d'une autre de signe opposé. Cette seconde branche n'apparaît sans doute pas dans toutes les déterminations, mais il est encore impossible de dire si la forme en S des courbes n'est pas une caractéristique générale du dichroïsme des doubles liaisons isolées. Dans de nombreux cas, en effet, le premier maximum est déjà situé à une trop courte longueur d'onde, ou la largeur de bande est trop grande pour

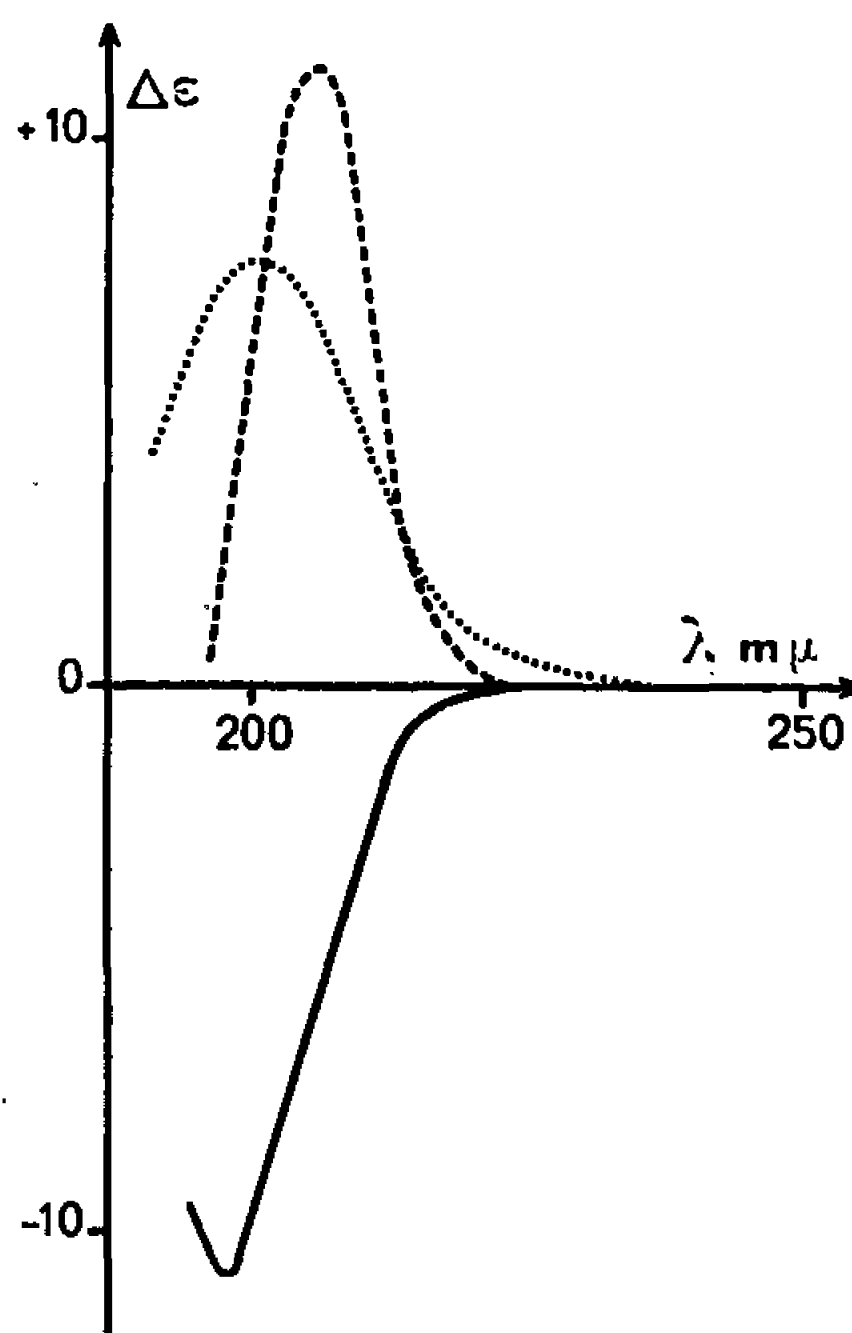


Fig. 2. —,  $\Delta^I$  (IV), ---,  $\Delta^{III}$  (XIV), ...,  $\Delta^{II}$  (VI).

permettre la mise en évidence de la traversée de la ligne de zéro qui révélerait la présence d'une seconde bande de signe opposé.

*b. L'amplitude* des courbes de dichroïsme des doubles liaisons isolées varie dans d'assez larges limites. Ainsi, pour les seize produits examinés, la plus faible amplitude observée est 0,6 et la plus forte 12. Deux facteurs principaux influencent la force rotationnelle du chromophore : la position de la double liaison et son environnement.

Les résultats du tableau I illustrent cette proposition. Tout d'abord, en ce qui concerne la position, on peut constater que s'il n'y a pas de complications produites par la présence de groupes particuliers, le dichroïsme varie relativement peu dans une série homogène. Ainsi, il est compris entre 2 et 5 chez les dérivés  $\Delta^I$  et entre 8 et 12 chez les dérivés  $\Delta^{III}$ , et les deux domaines sont bien différenciés.

L'influence de l'environnement se trouve révélée par deux exemples. L'inversion d'un méthoxyle en 3 dans les composés (IV) et (V) fait passer l'amplitude de  $-11,5$  à  $+6,5$ . Ce résultat est en accord avec une règle



formulée par Mills concernant le pouvoir rotatoire des alcools allyliques cycliques (<sup>5</sup>); le phénomène est toutefois plus net en dichroïsme circulaire car on mesure directement la transition intéressée. Le second cas concerne des dérivés  $\Delta^5$ ; l'élimination du méthyle 19 dans le cholestérol a pour effet de porter l'amplitude de  $+2$  (VIII) à  $-6$  (IX).

c. *Le signe*, caractéristique importante des courbes de dichroïsme, dépend en premier lieu de la position de la double liaison dans la molécule. Il semble homogène dans une série de produits présentant en commun la double liaison dans une position donnée, à condition que l'environnement reste constant autour de l'insaturation.

d. Disposant ainsi des valeurs de dichroïsme circulaire des doubles liaisons d'agencements cycliques, il devient possible d'examiner la validité des résultats obtenus antérieurement en dispersion rotatoire dans le proche ultraviolet (<sup>6</sup>) et dans la zone d'absorption (<sup>7</sup>).

D'après le tableau II, on vérifie de la sorte qu'il est peu prudent d'utiliser le fond continu de dispersion rotatoire, loin de la zone d'absorption, pour caractériser le signe de l'activité optique d'un chromophore; en effet, dans trois cas sur les cinq positions examinées, on aboutit de cette manière à un résultat erroné. La dispersion rotatoire dans la zone d'absorption est supérieure de ce point de vue; toutefois, dans le cas du dérivé  $\Delta^5$ , la forte absorption et le fond continu semblent avoir gêné les déterminations et, à partir de la petite portion de courbe publiée, il n'est pas possible de déduire sans ambiguïté le signe de l'effet Cotton. Or, une telle difficulté n'existe pas en dichroïsme circulaire, ce qui nous a permis de déterminer d'une manière univoque le signe dû à ce type de double liaison.

TABLEAU II.

	$\Delta^2$ .	$\Delta^3$ .	$\Delta^4$ .	$\Delta^5$ .	$\Delta^6$ .	$\Delta^9$ (11).
DC <sup>(a)</sup> .....	+	—	—	+	—	+
DR <sup>(b)</sup> .....	+	+	+	—	—	
DREC <sup>(c)</sup> .....	+		—	?		+

(<sup>a</sup>) Dichroïsme circulaire.

(<sup>b</sup>) Dispersion rotatoire dans le proche ultraviolet et le visible.

(<sup>c</sup>) Dispersion rotatoire dans la zone de l'effet Cotton.

*En conclusion*, une double liaison isolée dans un squelette cyclique et placée dans un environnement asymétrique peut être aisément caractérisée par son dichroïsme circulaire optique, ce qui apporte une donnée importante en analyse structurale.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

(<sup>2</sup>) M. GROSJEAN et M. TARI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2034.

(<sup>3</sup>) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 842.

(<sup>4</sup>) K. STICH, G. ROTZLER et T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1480.

(<sup>5</sup>) J. A. MILLS, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4976.

(<sup>6</sup>) C. DJERASSI, W. CLOSSON et A. LIPPMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3163.

(<sup>7</sup>) A. YOGEV et Y. MAZUR, *Chem. Comm.*, 21, 1965, p. 552.

(102, route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les nocardols, alcools à haut poids moléculaire de Nocardia asteroides* (<sup>1</sup>). Note (\*) de M<sup>lle</sup> **CLAUDETTE BORDET** et M. **GEORGES MICHEL**, transmise par M. Jean Roche.

Les lipides de *Nocardia asteroides* renferment des alcools à haut poids moléculaire. Nous montrons que ce sont des mélanges de monoalcools mono-, di- et triéthyléniques, les « nocardénols », « nocardodiénols » et « nocardotriénols » de formules respectives (I), (II) et (III).

La partie insaponifiable brute de *Nocardia asteroides* donne par chromatographie sur colonne d'alumine trois fractions principales correspondant respectivement à des hydrocarbures, des cétones et des alcools à haut poids moléculaire. Nous avons déjà mentionné la présence des alcools, les nocardols dont nous avons proposé une structure partielle (<sup>2</sup>). En réalité, ces nocardols se sont révélés des mélanges que nous avons fractionnés par chromatographie en couches minces sur gel de silice imprégné de nitrate d'argent. Dans le solvant hexane-éther (4 : 1) ils donnent trois taches de  $R_f$  0,39, 0,57 et 0,66, la tache de  $R_f$  0,57 étant la plus intense. Les composés correspondants sont obtenus par chromatographie en couches minces préparative. Nous les appelons provisoirement : « nocardol A »,  $R_f$  0,66; « nocardol B »,  $R_f$  0,57 et « nocardol C »,  $R_f$  0,39.

1. ÉTUDE CHIMIQUE. — La position de la fonction alcool avait été déterminée sur les nocardols bruts (<sup>2</sup>). Nous avons confirmé cet emplacement après transposition de Beckman effectuée sur l'oxime de la nocardone obtenue par hydrogénation des doubles liaisons du nocardol total purifié par chromatographie en couches minces sur gel de silice et oxydation chromique. L'hydrolyse de l'amide donne un mélange d'acides comprenant essentiellement les acides myristique et palmitique dans la proportion 2 : 3 avec des traces d'acides laurique et stéarique.

Les nocardols B et C n'ont pas de doubles liaisons conjuguées : leur spectre ultraviolet ne montre aucune absorption entre 210 et 300 m $\mu$ . Après isomérisation alcaline selon Herb et Riemenschneider (<sup>3</sup>), le nocardol C présente un pic d'absorption à 258 m $\mu$ ,  $\varepsilon = 4000$ , ce qui indique qu'une partie de cet alcool possède deux doubles liaisons en position malonique.

Les nocardols sont dégradés par ozonolyse, les aldéhydes obtenus sont oxydés par  $\text{Ag}_2\text{O}$  et les acides estérifiés par le diazométhane. Les monoesters, diesters et esters hydroxylés sont séparés par chromatographie en couches minces sur plaques de gel de silice. Les esters hydroxylés sont étudiés par spectrométrie de masse, les monoesters et les diesters sont analysés par chromatographie gaz-liquide en comparaison avec des échantillons témoins. Le nocardol A donne les monoacides ayant de 15 à 27 atomes de carbone, le plus abondant est l'acide en  $\text{C}_{21}$ , les acides en  $\text{C}_{19}$  et  $\text{C}_{23}$ .



sont en quantité un peu plus faible. L'ozonolyse du nocardol B fournit un mélange de monoacides de  $C_9$  à  $C_{18}$ ; le plus abondant étant l'acide en  $C_{13}$  et de diacides de  $C_9$  à  $C_{16}$ , le diacide en  $C_{10}$  est le constituant principal. Le nocardol C donne les monoacides de  $C_{11}$  à  $C_{18}$  avec une majorité d'acide en  $C_{16}$  et un diacide en  $C_8$ .

## 2. SPECTROMÉTRIE DE MASSE (<sup>1</sup>).

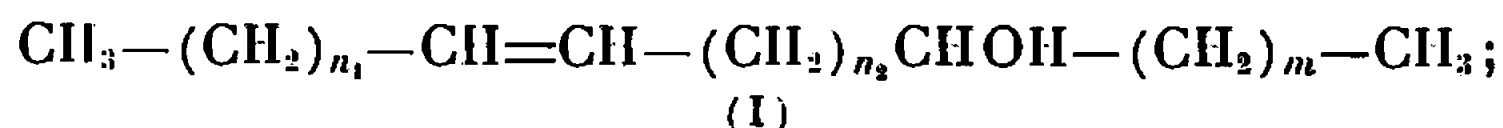
*Nocardol A.* — Le spectre de masse présente deux pics principaux à  $684: [C_{49}H_{96}]^+$  et  $712: [C_{51}H_{100}]^+$  correspondant à des alcools monoéthyléniques  $C_{49}H_{98}O$  et  $C_{51}H_{102}O$  ayant perdu une molécule d'eau. On constate en quantité plus faible la présence des homologues  $C_{47}H_{94}O$ ,  $C_{53}H_{106}O$  et  $C_{55}H_{110}O$  (pics à 656, 740 et 768). Des pics à 491, 519, 547 proviennent des fragments  $[CH_3-(CH_2)_{n_1}-CH=CH-(CH_2)_{n_2}-CHOH]^+$ ,  $n_1 + n_2 = 30, 32, 34$ , le plus intense à 519 correspond à  $n_1 + n_2 = 32$ .

*Nocardol B.* — Le spectre de masse présente un pic important à  $738: M-18 = [C_{53}H_{102}]^+$  dû à l'alcool  $C_{53}H_{104}O$  et des pics homologues à 682, 710, 766 et 794 correspondant respectivement aux alcools diéthyléniques  $C_{49}H_{96}O$ ,  $C_{51}H_{100}O$ ,  $C_{55}H_{108}O$ ,  $C_{57}H_{112}O$ . La présence de deux doubles liaisons est confirmée par le spectre de masse du nocardol B hydrogéné montrant les pics  $M-18$  à 686, 714, 742, 770 et 798.

On observe les pics de fragmentation du nocardol B en  $\alpha$  de la fonction alcool, les plus intenses étant situés à 517, 545 et 573. On retrouve les pics correspondant à cette fragmentation dans les spectres de masse de l'acétate et de l'ester hydroxylé provenant de l'ozonolyse. Celui-ci présente en outre les pics à 376, 404, 432, 460 et 488, le plus important étant à 432. Ils correspondent à l'ion  $M-(18+32)$  provenant de la déshydratation et du départ de  $CH_3OH$  des hydroxyesters  $C_{27}H_{54}O_3$ ,  $C_{29}H_{58}O_3$ ,  $C_{31}H_{62}O_3$ ,  $C_{33}H_{66}O_3$ ,  $C_{35}H_{70}O_3$ .

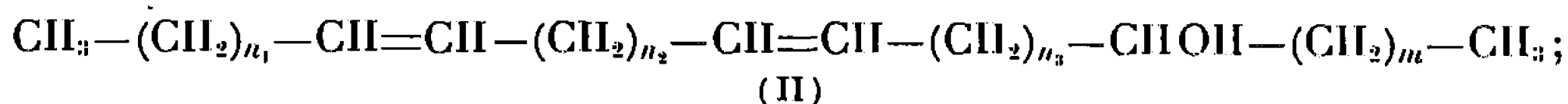
*Nocardol C.* — Le pic principal à  $792: M-18 = [C_{57}H_{108}]^+$  correspond à l'alcool triéthylénique  $C_{57}H_{110}O$ . Des pics à 708, 736, 764 et 820 indiquent la présence des alcools homologues  $C_{51}H_{98}O$ ,  $C_{53}H_{102}O$ ,  $C_{55}H_{106}O$  et  $C_{59}H_{114}O$ . Les pics de fragmentation en  $\alpha$  de la fonction alcool sont présents à 543, 571 et 599. Le spectre de masse de l'ester hydroxylé provenant de l'ozonolyse est tout à fait analogue à celui de l'ester hydroxylé provenant de l'ozonolyse du nocardol B.

CONCLUSION. — Le « nocardol » brut comprend un mélange complexe d'alcools homologues mono-, di- et triéthyléniques que nous proposons d'appeler *nocardénols*, *nocardodiénols* et *nocardotriénols*, auxquels on peut attribuer respectivement les formules (I), (II) et (III).



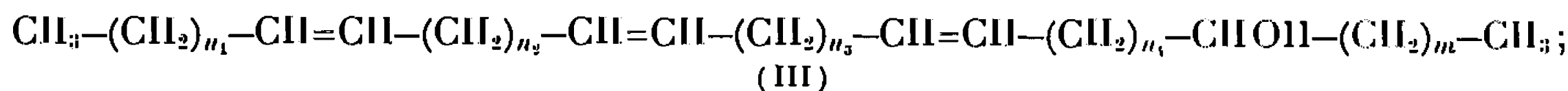
$$n_1 = 13 \text{ à } 25; \quad m = 12, 14; \quad n_1 + n_2 + m = 42, 44, 46, 48, 50.$$





$$n_1 = 7 \text{ à } 16; \quad n_2 = 7 \text{ à } 14; \quad n_3 = 11, 13, 15; \quad m = 12, 14;$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + m = 42, 44, 46, 48, 50.$$



$$n_1 = 9 \text{ à } 16; \quad n_2 \text{ ou } n_3 = 6; \quad n_4 = 11, 13, 15; \quad m = 12, 14;$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + m = 42, 44, 46, 48, 50,$$

Les composés les plus abondants possèdent les formules suivantes :

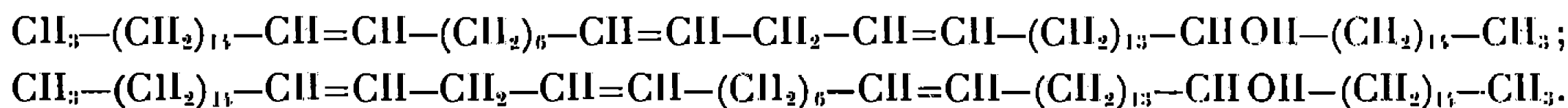
*Nocardénol* (I) :  $\text{C}_{51}\text{H}_{102}\text{O}$



*Nocardodiénol* (II) :  $\text{C}_{53}\text{H}_{102}\text{O}$



*Nocardotriénol* (III) :  $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}$



Il faut noter la similitude des spectres de masse des esters hydroxylés provenant de l'ozonolyse des trois types de nocardols, ce qui indique une identité structurale pour la partie correspondante de leur molécule <sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 13 avril 1966.

<sup>(1)</sup> 14<sup>e</sup> communication sur les constituants des *Nocardia*; 13<sup>e</sup> communication : M. GUINAND, G. MICHEL, B. C. DAS et E. LEDERER, *Vietnamica Chimica Acta* (sous presse).

<sup>(2)</sup> G. MICHEL et E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 651.

<sup>(3)</sup> S. F. HERB et R. W. RIEMENSCHNEIDER, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 953.

<sup>(4)</sup> MM. B. C. Das et P. Varenne ont effectué les spectres de masse à l'Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette.

<sup>(5)</sup> Ces recherches ont bénéficié de subventions de la Fondation Waksman pour le Développement des Études microbiologiques en France et du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant A1-02 83 8.

(Laboratoire de Chimie biologique,  
Faculté des Sciences de Lyon,

43, boulevard du 11-Novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.)



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption infrarouge de HCl piégé dans des matrices solides.* Note (\*) de MM. **LOUIS-CLAUDE BRUNEL** et **MAURICE PEYRON**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie par absorption infrarouge, en fonction de la température et de la concentration, dans la région de vibration fondamentale, les molécules HCl piégées dans une matrice d'argon, de xénon et de krypton. On observe, à très basse température et à dilution moléculaire élevée, une fréquence caractéristique des molécules isolées. La rotation de ces molécules n'est pas observée. L'élévation continue de la température ou l'augmentation de concentration font apparaître des fréquences attribuables à des perturbations dues à la présence de molécules voisines.

Les mélanges étudiés sont condensés à partir de la phase gazeuse sur une fenêtre en fluorure de calcium maintenue à la température de l'hélium liquide. Le cryostat utilisé <sup>(1)</sup> permet de faire varier la température du dépôt dans les deux sens au-dessus de 4°K.

Le tableau donne l'ensemble des fréquences observées dans la région de la vibration fondamentale de HCl ou DCl. En prenant, par exemple, le spectre de HCl dans l'argon, on peut remarquer trois groupes de fréquences.

1. Lorsque la dilution est élevée (0,2 %) et la température de dépôt basse (7°K), on observe surtout une raie d'absorption à  $2\,887\text{ cm}^{-1}$  (largeur faible :  $2,5\text{ cm}^{-1}$ ) qui, dans les meilleures conditions, présente un doublement caractéristique des molécules  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  et  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ . L'intensité de cette raie décroît réversiblement avec la température si l'on ne dépasse pas 15°K. Au-delà de cette température, l'intensité décroît jusqu'à s'annuler. Un refroidissement à 4°K fait ensuite réapparaître une partie de l'intensité initiale.

2. Lorsque la température ou la concentration des molécules HCl croissent, apparaissent successivement un groupe de fréquences (largeur moyenne :  $6\text{ cm}^{-1}$ ). Les fréquences faibles se présentent d'abord. Pour toutes ces fréquences, l'intensité croît, passe par un maximum et décroît.

3. Si la température est élevée ( $> 35^\circ\text{K}$  dans A), apparaissent les deux fréquences caractéristiques du cristal HCl à  $2\,710$  et  $2\,752\text{ cm}^{-1}$  [(<sup>1</sup>), (<sup>4</sup>)] indiquant la formation de microcristaux au sein de la matrice.

La fréquence du premier groupe ( $2\,887\text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de la vibration de molécules HCl isolées. Mann, Schoen, Knobler et White <sup>(3)</sup> l'ont attribuée à R (0) et appellent P (1) la fréquence à  $2\,852\text{ cm}^{-1}$ , car ils observent pour ces deux raies une évolution réversible de l'intensité avec la température. Ils peuvent relier cette évolution à la population de Boltzmann des niveaux 0 et 1 de rotation de l'état fondamental de vibration.







Molécule n° échantillon.	Matrice.	Dilution (mole %).	T (°K).	Fréquence (cm <sup>-1</sup> ).	Largeur (cm <sup>-1</sup> ).	Intensité (°) log $\frac{I_0}{I}$ .	Identification.	Remarques.
DCl .....	Gaz	—	—	2 101,62 (2) 2 080,28 (2)	—	—	R (0) D <sup>35</sup> Cl P (1) D <sup>35</sup> Cl	(HCl : 2 906,24) $\rho = 1,383$ (°) (HCl : 2 865,10) $\rho = 1,377$
		0,2	7	2 089	4	0,07	Molécule isolée : [R (0) (°)]	—
			7	2 070	4	0,03	[P (1) (°)]	—
			25	1980-2040	—	—	—	—
			7	2 089	6	0,07	Molécule isolée : [R (0) (°)]	(HCl : 2 887) $\rho = 1,382$
			7	2 079	6	0,05	[Q (°)]	(HCl : 2 867) $\rho = 1,379$
			7	2 070	6	0,05	[P (1) (°)]	(HCl : 2 852) $\rho = 1,378$
			7	2 040	4	0,10	—	(HCl : 2 817) $\rho = 1,381$
DCl (6) .....	A	1	20	2 089	—	< 0,10	Molécule isolée : [R (0) (°)]	—
			20	2 040	4	0,07	—	—
			20	2 018	4	0,10	—	(HCl : 2 785) $\rho = 1,380$
			20	1 990	5	0,09	—	(HCl : 2 747) $\rho = 1,380$
			35	2 040	4	0,05	—	—
			35	2 018	4	0,12	—	—
			35	2 004	8	0,03	—	(HCl : 2 759) $\rho = 1,377$
			35	1 997	8	0,05	—	(HCl : 2 754) $\rho = 1,379$
			35	1 990	8	0,13	—	—
DCl (7) .....	Kr	0,2	7	2 080	—	0,03	Molécule isolée	(HCl : 2 871) $\rho = 1,380$
			7	2 080	7	0,02	Molécule isolée	—
			7	2 067	6	0,05	—	—
			7	2 057	7	0,03	—	(HCl : 2 834) $\rho = 1,378$
			7	2 036	7	0,11	—	(HCl : 2 812) $\rho = 1,381$
DCl (8) .....	Kr	5	7	2 018	10	0,08	—	(HCl : 2 787) $\rho = 1,381$
			40	2 036	7	0,05	—	—
			40	2 018	12	0,10	—	—
			40	1 996	16	0,11	—	(HCl : 2 758) $\rho = 1,382$
			55	1 992	15	0,26	Cristaux	—
			55	1 963	20	0,26	»	—
			7	2 887	5	0,32	Molécule isolée	HCl—A : 2 887
			7	2 852	5	0,075	—	HCl—A : 2 852
			7	2 817	6	0,04	—	HCl—A : 2 817
			7	2 799	6	0,05	—	—
			20	2 887	6	0,10	Molécule isolée	—
			20	2 852	5	0,065	—	—
			20	2 817	6	0,075	—	—
			20	2 799	5	0,10	—	—
			20	2 785	5	0,09	—	HCl—A : 2 785
			20	2 780	5	0,06	—	—
			35	2 817	5	0,05	—	HCl—A : 2 817
			35	2 799	5	0,085	—	—
			35	2 785	5	0,11	—	HCl—A : 2 785
			35	2 780	5	0,09	—	—
			35	2 759	6	0,115	—	HCl—A : 2 759
			35	2 754	6	0,135	Cristaux	—
			35	2 747	6	0,16	—	HCl—A : 2 747
			35	2 740	5	0,10	—	—
			35	2 710	10	0,06	Cristaux	—

(°) Les intensités ne sont comparables que pour un même échantillon; (°)  $\rho$  est le rapport des fréquences homologues pour HCl et DCl observées dans les mêmes conditions; (°) Identification de Mann, Schoen, Knobler et White : référence (°).



Nous n'observons pas cette variation pour P (1), aussi classons-nous cette raie dans le second groupe. Cette façon de voir interdit du même coup la possibilité de rotation de la molécule HCl dans le réseau. Cette possibilité de rotation paraît d'ailleurs faible si l'on compare le rayon d'un site de substitution dans l'argon (1,85 Å), le krypton (2,00 Å) et le xénon (2,20 Å), au rayon de Van der Waals de HCl (2,48 Å) (\*). La variation d'intensité de la raie de vibration de HCl isolé pourrait provenir de deux causes agissant simultanément : *a.* une variation du coefficient d'absorption dû à l'effet de cage sur le moment dipolaire de la molécule. De telles variations devraient être réversibles, tout comme la dilatation ou la contraction de la cage. A l'appui de cette interprétation, on peut noter que l'intensité totale d'absorption (somme des intensités de toutes les fréquences) varie de 1 à 4°K à 1,6 à 25°K pour HCl dans l'argon; *b.* une diminution du nombre de molécules isolées par suite de la migration et l'association interpréterait la diminution progressive et la disparition de cette fréquence à une température caractéristique de chaque matrice.

Les fréquences du deuxième groupe (les quatre principales sont dans l'argon à 2 852, 2 817 et 2 747) semblent pouvoir être interprétées par des phénomènes d'association. On retrouve, dans les différentes matrices, les mêmes raies qui présentent une évolution analogue avec la température et un rapport des fréquences des raies homologues pour HCl et DCl remarquablement constant ( $\rho = 1,380$ , tableau).

Un mélange à 50 % de HCl et 50 % de HBr, piégés dans l'argon, montre que des fréquences supplémentaires apparaissent dans la région des fréquences du groupe 2. Ces fréquences supplémentaires peuvent être attribuées à des molécules HCl dans un environnement perturbé par la présence voisine du moment dipolaire de HBr. Aucune fréquence supplémentaire ne s'observe dans le cas d'un mélange 50 % de HCl et 50 % de DCl. Puisque DCl a le même moment dipolaire que HCl, il semble donc que les associations de molécules, donnant les fréquences du groupe 2, ne correspondent pas réellement à des couplages de vibration entre molécules voisines, mais à des perturbations du champ cristallin dues à la présence de molécules très proches.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) L. C. BRUNEL et M. PEYRON, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 181.

(<sup>2</sup>) *Tables of wavenumbers for the calibration of infra-red spectrometers*, I.U.P.A.C., Butterworth, London, 1961.

(<sup>3</sup>) L. J. SCHOEN, D. E. MANN, C. KNOBLER et D. WHITE, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1146; *International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy*, Tokyo, 1962.

(<sup>4</sup>) D. F. HORNIG et W. E. OSBERG, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 662.

(<sup>5</sup>) A. CABANA, G. B. SAVITSKY et D. F. HORNIG, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2942.

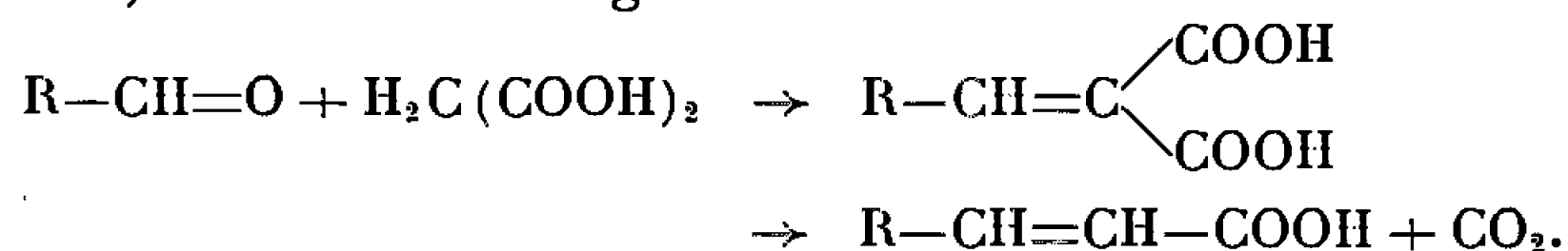


CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de l'isomérisation cis-trans dans quelques acides et esters  $\alpha$ -éthyléniques aliphatiques.* Note (\*) de M<sup>me</sup> PAULE CASTAN et M. JEAN-FRANÇOIS LABARRE, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude magnétooptique des composés carbonyles  $\alpha$ -éthyléniques aliphatiques [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] nous a conduit à nous intéresser au problème de l'isomérisation *cis-trans* dans ces composés. Ce problème ne se pose pas pour les aldéhydes qui existent exclusivement sous la forme *trans* et semble difficile à résoudre dans le cas des cétones pour lesquelles on ne dispose pas actuellement, semble-t-il, de méthodes de préparation stéréospécifiques. Par contre, les acides et les esters  $\alpha$ -éthyléniques *cis* et *trans* sont bien connus; leurs constantes physiques sont, le plus souvent, très sensiblement différentes : l'acide crotonique *cis*, par exemple, est un liquide à la température ordinaire alors que son isomère *trans* est solide dans les mêmes conditions.

Nous nous sommes donc attachés à préparer et à mesurer l'effet Faraday d'un certain nombre de ces composés afin de voir dans quelle mesure leur géométrie influe sur leur comportement magnétooptique et plus particulièrement sur l'exaltation de rotation magnétique due à la présence du système conjugué (C=C—C=O) dans les molécules étudiées.

PRÉPARATION DES COMPOSÉS. — *Les acides éthyléniques trans* sont préparés en condensant les aldéhydes convenables avec l'acide malonique, au sein de la pyridine, selon Knoevenagel :



Leurs esters sont obtenus par estérification directe de l'acide en présence d'acide sulfurique.

La stéréochimie de ces composés a été vérifiée par spectrographie infrarouge, les bandes caractéristiques de la structure *trans* se trouvant à 1653 et à 974-980 cm<sup>-1</sup> (<sup>4</sup>).

*Les esters éthyléniques cis* sont obtenus par hydrogénation sur palladium Lindlar (<sup>5</sup>) des esters des acides  $\alpha$ -acétyléniques. Les spectres infrarouges de tous les dérivés ainsi préparés présentent bien les bandes caractéristiques de la forme *cis* à 1645 et 825 cm<sup>-1</sup>. Nous nous sommes également assurés de la disparition de la bande  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  située à 2 242 cm<sup>-1</sup> caractéristique des esters  $\alpha$ -acétyléniques (<sup>6</sup>).

Les acides crotoniques *cis* et *trans* étudiés (composés n<sup>os</sup> 1 et 7 du tableau I) sont des échantillons de grande pureté d'origine commerciale.

Toutes nos mesures d'effet Faraday ont été effectuées à 20°C, à l'exception de celles relatives aux composés n<sup>os</sup> 1 et 4 qui, étant solides à cette température, ont été étudiés respectivement à 80 et 45°C. Tous les résultats que



TABLEAU I.

Acides et esters <i>trans</i> .	$\bar{E}$ (°C/mm Hg).	$d_4^{20}$ .	$n_D^{20}$ .	(A).	(B).	E = (A) — (B) ( $\mu$ rd.)
1. CH <sub>3</sub> —CH=CH—COOH (*)...	—	0,971 6 <sup>80</sup>	—	406	372	34
2. CH <sub>3</sub> —CH=CH—COOCH <sub>3</sub> ....	121/760	0,945 0	1,424 0	471	441	30
3. CH <sub>3</sub> —CH=CH—COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ...	61/20	0,906 6	1,426 1	621	588	33
4. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —CH=CH—COOH (**)..	109/11	0,946 9 <sup>45</sup>	—	560	529	31
5. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —CH=CH—COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ..	82/11	0,888 9	1,436 1	776	744	32
6. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —CH=CH—COOH.....	128/15	0,955 7	1,457 9	635	602	33
MOYENNE...						32
Acides et esters <i>cis</i> .						
7. CH <sub>3</sub> —CH=CH—COOH.....	73/20	1,026 8	1,447 8	420	372	48
8. CH <sub>3</sub> —CH=CH—COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ...	50/20	0,902 3	1,425 0	634	588	46
9. C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> —CH=CH—COOCH <sub>3</sub> ..	77/12	0,901 0	1,439 2	784	744	40
10. C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> —CH=CH—COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ..	96/0,7	0,883 8	1,440 0	1005	963	42
MOYENNE...						44

(\*) Produit mesuré à 80°C.

(\*\*) Produit mesuré à 45°C.

nous avons obtenus sont cependant comparables entre eux car il a été établi (<sup>7</sup>) que les variations de température, du moins dans certaines limites, sont sans influence notable sur la constante de Verdet expérimentale.

Les constantes physiques des dix composés étudiés se trouvent rassemblées dans le tableau I : elles sont en bon accord avec les données de la littérature (<sup>8</sup>). Figurent également dans ce tableau les valeurs expérimentales (A) des rotations magnétiques moléculaires, les valeurs théoriques (B) de ces mêmes rotations évaluées à l'aide de la systématique de rotations de liaison localisée de Gallais et coll. (<sup>9</sup>) et la différence  $E = (A) - (B)$  qui représente l'exaltation de rotation due à la présence du système conjugué (C=C—C=O) dans les molécules étudiées (<sup>10</sup>).

Nous pouvons constater, à l'examen de ce tableau, que les composés *trans* présentent une exaltation  $E$  sensiblement inférieure à celle des composés *cis* ( $\partial E = -12 \mu$ rd).

Nous pouvons rapprocher cette observation de celle que Foehr et Fenske (<sup>11</sup>) ont faite dans le cas des butènes-2 : la rotation magnétique moléculaire du *trans*-butène-2 (363  $\mu$ rd) est, en effet, de 14  $\mu$ rd inférieure à celle du *cis*-butène-2 (377  $\mu$ rd). L'analogie étroite des valeurs de  $\partial E$  ainsi obtenues dans les deux cas semble suggérer que l'isomérisation (*s-cis*, *s-trans*) au sens de Mulliken (<sup>12</sup>), qui doit exister dans les composés carbonyles  $\alpha$ -éthyléniques, n'est pas décelée en effet Faraday.

*En conclusion*, il semble donc que l'effet Faraday est en mesure de distinguer entre deux isomères *cis* et *trans*, mais l'écart entre les rotations magnétiques des deux formes demeure cependant trop faible pour permettre d'effectuer des dosages quantitatifs.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(1) J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579.



- (<sup>2</sup>) P. CASTAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 526.
- (<sup>3</sup>) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 717.
- (<sup>4</sup>) R. FLETT, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 962.
- (<sup>5</sup>) R. A. RAPHAEL, *Acetylenic compounds in organic synthesis*, Butterworths Sci. Publ., Londres, 1955, p. 200.
- (<sup>6</sup>) L. LOPEZ, J.-F. LABARRE, P. CASTAN et R. MATHIS-NOËL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3483.
- (<sup>7</sup>) G. DUPOUY et C. FERT, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1298; C. F. WARING, H. HYMAN et S. STEINGISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1066.
- (<sup>8</sup>) Cf. par exemple : H. SLIWA et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 372.
- (<sup>9</sup>) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70; F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2157.
- (<sup>10</sup>) Cf. par exemple : J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.
- (<sup>11</sup>) E. G. FOEHR et M. R. FENSKE, *Indust. Engin. Chem.*, 41, 1949, p. 1956.
- (<sup>12</sup>) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 121; *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 265.

(Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Chimisorption et démouillage. Étude du système silice-bromure de hexadécylpyridinium-eau*. Note (\*) de M<sup>me</sup> LISBETH TER-MINASSIAN-SARAGA, transmise par M. Georges Champetier.

Étude de la chimisorption de l'hexadécylpyridinium marqué au  $^{14}\text{C}$  à la surface de ses solutions et à la surface de la silice démouillée par celles-ci.

Résultats des mesures de tension superficielle et de tension d'adhésion.

La chaleur de chimisorption à la surface de la silice est pratiquement nulle entre 25 et 35°C.

L'entropie de chimisorption dépend de l'orientation du radical hexadécyl de l'ion chimisorbé.

Ce travail se situe dans la série des études entreprises depuis 1959 sur l'adsorption de divers sels d'ammonium quaternaire, agents de surface cationiques, à la surface de la silice (ou du verre) et sur la relation entre ce phénomène et le processus de « démouillage », qui l'accompagne.

Notre premier but est d'élucider l'importance relative des deux parties (le groupe polaire et le radical alkyl) des molécules amphiphiles actives, sur les deux phénomènes qui viennent d'être mentionnés.

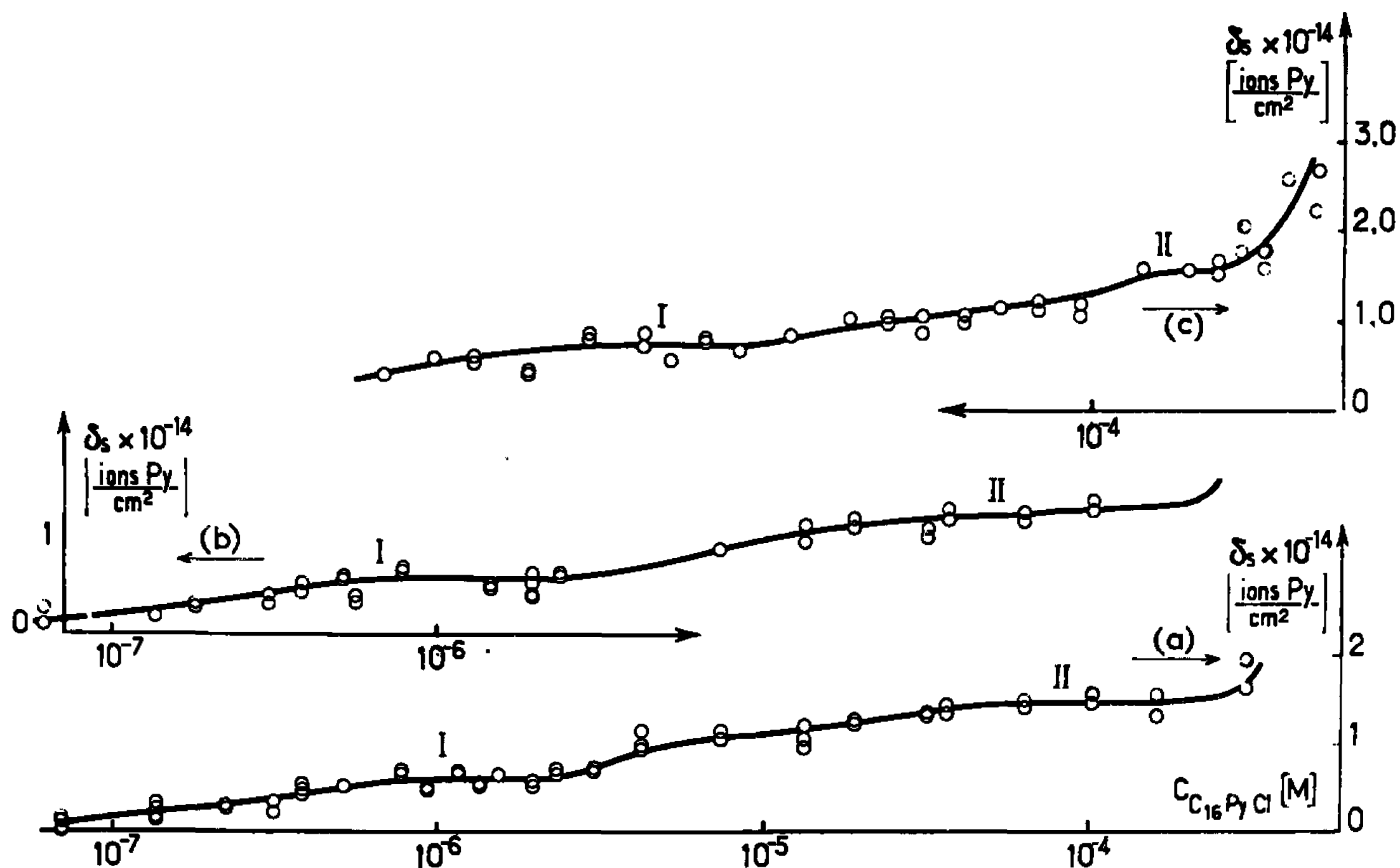


Fig. 1. — Densité superficielle des ions hexadécylpyridinium à la surface de la silice démouillée en fonction de la concentration de la solution démouillante et à plusieurs températures.

$\delta_s$ , densité superficielle;  $C_{\text{C}_{16}\text{PyCl}}$ , concentration du sel de pyridinium substitué en solution.

Températures :  $24,5^\circ\text{C} \pm 0,5$  (a);  $29,5^\circ\text{C} \pm 0,5$  (b);  $34,5^\circ\text{C} \pm 0,5$  (c); I et II : états d'orientation.



A la suite de l'étude du système silice-dodécyltriméthylammonium-eau <sup>(1)</sup> nous avons effectué celle du système, homologue, silice-bromure d'hexadécylpyridinium-eau et nous étudions actuellement le système bromure d'hexadécyltriméthylammonium-silice-eau.

Nous établissons, en fonction de la concentration en solution de l'agent de surface, les lois de variation de la tension superficielle  $\gamma$ , de l'énergie libre d'émersion (ou tension d'adhésion)  $\tau$  et des taux d'adsorption respectivement à la surface solution-air  $\hat{\sigma}$  et à la surface de la silice démouillée  $\hat{\sigma}_s$ .

Les techniques de mesure de  $\gamma$  et de  $\tau$  sont classiques.

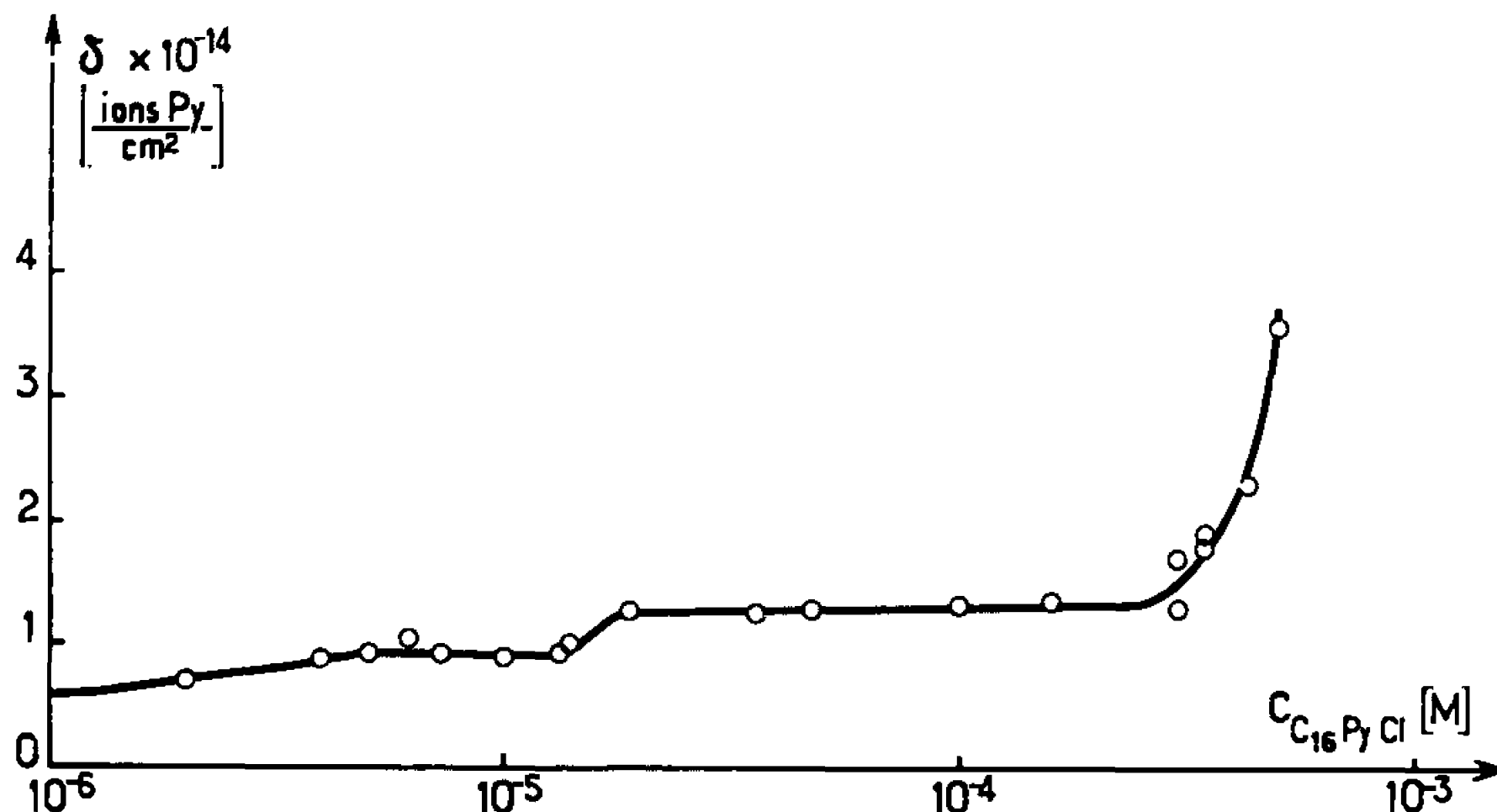


Fig. 2. — Densité superficielle,  $\hat{\sigma}$ , des ions cétylpyridinium adsorbés à la surface de leurs solutions aqueuses à la température ambiante :  $23^\circ C \pm 2$ .

Celles utilisées pour la détermination de  $\hat{\sigma}$  et  $\hat{\sigma}_s$  sont originales. Elles sont basées sur l'emploi des corps marqués au  $^{14}C$ .

Un dispositif thermostaté a été conçu qui rend possible l'étude de l'adsorption à la surface de la silice démouillée pour dix échantillons différents, simultanément, à diverses températures.

Pour déterminer  $\hat{\sigma}$  nous avons imaginé une technique spéciale basée sur la mesure de la radioactivité émise par la solution de l'agent de surface marqué au  $^{14}C$ . Le rayonnement est détecté par un compteur Geiger situé au-dessus de la surface de la solution.

Des mesures parallèles de  $\gamma$  et de  $\tau$  ont été faites pour un produit de même formule chimique mais non marqué au  $^{14}C$  (produit fourni par « Fluka »). Ce produit, impur à l'origine, a été purifié par extraction prolongée en Soxhlet, à l'éther de pétrole tridistillé.

Les figures 1 à 3 reproduisent les résultats que nous avons obtenus.

L'interprétation des courbes de ces figures nous a conduite aux conclusions suivantes :

— Les isothermes d'adsorption de l'hexadécylpyridinium à la surface de la silice démouillée sont conformes à la relation de Langmuir pour



l'adsorption non mobile. Elles confirment, pour le corps étudié, les deux états d'orientation I et II assumés par le radical alkyl des ions adsorbés à la surface de la silice, comme dans le cas de l'agent de surface étudié précédemment (<sup>1</sup>).

— L'influence de la température sur l'adsorption de ce corps est pratiquement nulle. L'énergie d'adsorption est donc également nulle.

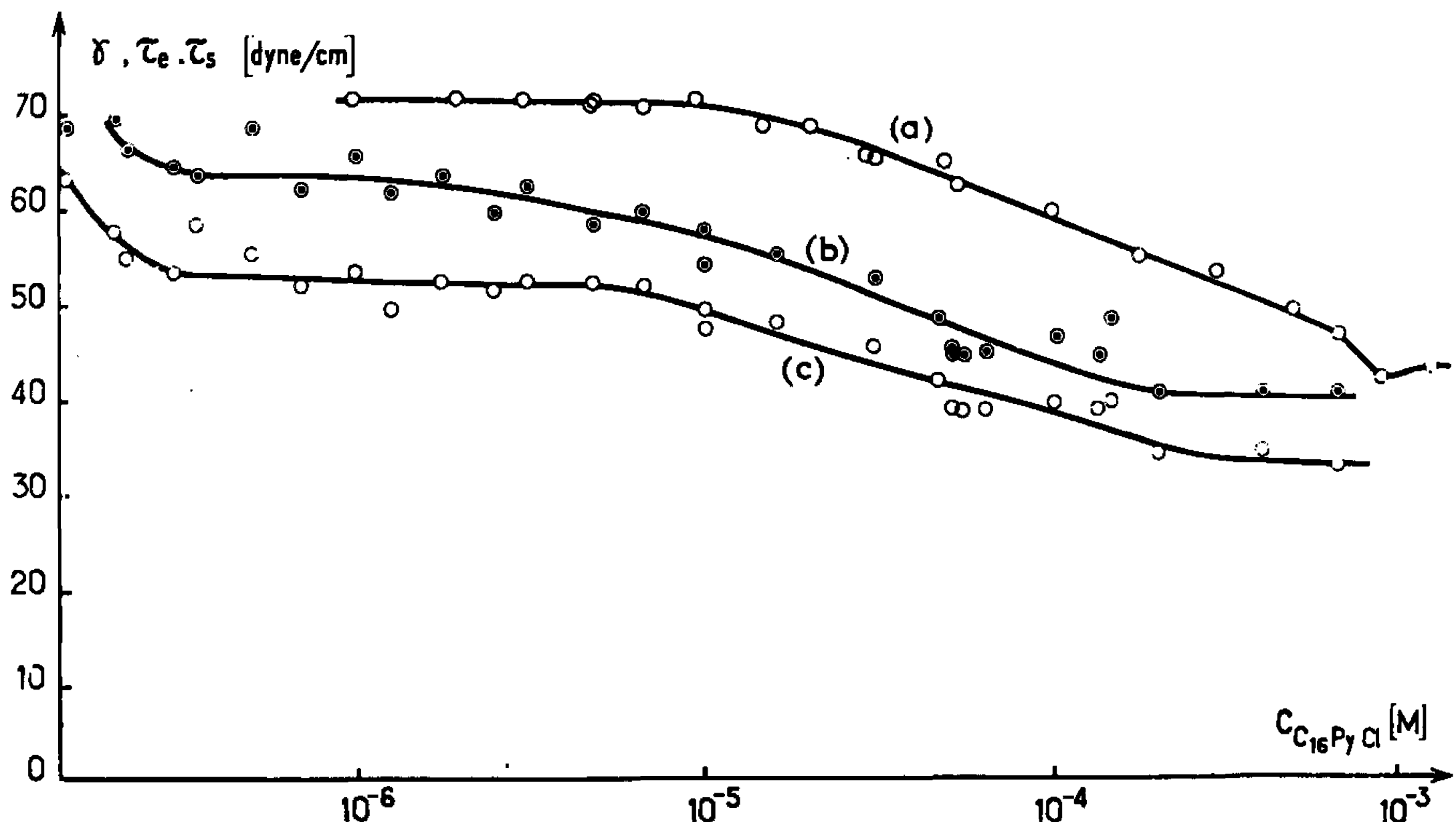


Fig. 3. — Tension superficielle  $\gamma(a)$ ; tensions d'adhésion d'entrée  $\tau_e(b)$  et de sortie  $\tau_s(c)$  en fonction de la concentration ( $c_{C_{16}PyCl}$ ) de la solution;  $24,5^\circ C \pm 0,5$ .

Système : silice-solutions aqueuses de chlorure de hexadécylpyridinium.

Le tableau ci-dessous contient les valeurs des grandeurs thermodynamiques tirées de l'interprétation de ces courbes d'adsorption. Signalons que pour l'orientation II l'entropie d'adsorption semble être également nulle.

TABLEAU I.

*Influence de la température sur l'équilibre de chimisorption de l'hexadécylpyridinium à la surface de la silice démouillée.*

T (°K).	$K_I$ .	$\sigma_I$ (Å <sup>2</sup> ).	$K_{II}$ .	$\sigma_{II}$ (Å <sup>2</sup> ).	$\Delta G_I^0$ (kcal/ équiv).	$\Delta G_{II}^0$ (kcal/ équiv).	$\Delta S_I^0$ (u. e./ équiv).	$\Delta S_{II}^0$ (u. e./ équiv).
297,5.....	14	140	0,74	59	—1,56	0,177	—	—
302,5.....	22,5	135	1,35	67,5	—1,86	—0,182	—	—
307,5.....	8,05	145	0,98	78	—1,27	0,018	—	—
Moyenne...	—	$140 \pm 5$	—	—	$-1,56 \pm 0,3$	$\sim 0,0$	$5,2 \pm 1$	$\sim 0$

T, température absolue;  $K_I$ ,  $K_{II}$ , constantes d'équilibre pour la chimisorption de l'hexadécylpyridinium à partir de la solution;  $\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$ , aires par site d'adsorption;  $\Delta G_I^0$ ,  $\Delta G_{II}^0$ ,  $\Delta S_I^0$ ,  $\Delta S_{II}^0$ , enthalpies libres et entropies, standard, pour la chimisorption à partir de la solution.



Enfin les résultats des mesures de la tension d'adhésion confirment l'hypothèse proposée déjà <sup>(2)</sup> pour le démouillage réversible, à savoir : pour certaines concentrations l'adsorption d'un produit démouillant à l'interface solide/solution peut être négligeable.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2051.

(<sup>2</sup>) L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *Advances in Chemistry*, 43, 1964, p. 232-249.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie physique,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.)



THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Utilisation des ultrasons pour la mesure des pressions de vapeur de produits solides hydratés.* Note (\*) de MM. MAURICE BACHELET et JACKY HUGUET, présentée par M. René Lucas.

Les ultrasons augmentent notablement la vitesse de déshydratation de produits solides hydratés et ainsi diminuent le temps pour obtenir la pression d'équilibre, ce qui facilite sa mesure. La fréquence 3 MHz est plus favorable que celle de 1 MHz pour le  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , mais c'est l'inverse, dans une proportion d'ailleurs plus faible, qui est observé pour  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Dans le cas de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , c'est seulement la fréquence 3 MHz, en régime continu qui a une action efficace.

L'équilibre entre divers hydrates de sels et la vapeur d'eau qu'ils émettent est parfois très lent à s'établir et ainsi il faut attendre plusieurs semaines avant de pouvoir mesurer la pression d'équilibre. Nous avons cherché à diminuer ce temps en effectuant une agitation mécanique du sel; des essais préliminaires nous ont donné un résultat positif mais insuffisant et nous avons pensé que les ultrasons (U. S.) seraient plus efficaces.

C'est la méthode manométrique classique comportant un tube en U que nous avons employée pour effectuer les mesures de pression. Les U. S., à deux fréquences différentes, 1 et 3 MHz, nous étaient fournis par un transducteur à quartz piezoélectrique.

Il est nécessaire d'assurer un bon contact entre le transducteur et le récipient contenant le sel hydraté; pour cela, nous avons toujours utilisé des récipients à fond rôdé et nous disposons de la graisse ou de la vaseline entre la face émettrice du transducteur et le fond rôdé du récipient relié au dispositif manométrique.

Nous avons observé que par action des U. S. sur les sels indiqués ci-dessous, la vitesse initiale de déshydratation est multipliée par un facteur compris entre 25 et 100. Le temps nécessaire pour obtenir un palier d'équilibre varie avec le sel étudié : pour  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 30 mn, et pour  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 2 h à la température de 25°.

La pression de ce palier est d'autant plus supérieure à la pression d'équilibre que la puissance des U. S. utilisés est plus grande. Cette surpression est due principalement à un effet mécanique qui cesse très rapidement après l'action des U. S. (fig. 1 et 2, courbes b) ainsi qu'à un effet calorifique que nous avons déterminé par des mesures de température et qui demande plus de temps pour disparaître.

L'appareil émetteur d'ultrasons que nous avons utilisé permet de faire varier la puissance entre 0,8 et 15 W/cm<sup>2</sup> ainsi que la cadence : rapport entre le temps d'impulsion et le temps mort. A la cadence 1/3, on diminue beaucoup l'effet calorifique, tout en maintenant l'action favorable des U. S. dans une proportion satisfaisante.

Pour un sel déterminé, quand on opère à température plus élevée la vitesse de déshydratation croît et le temps nécessaire pour obtenir la



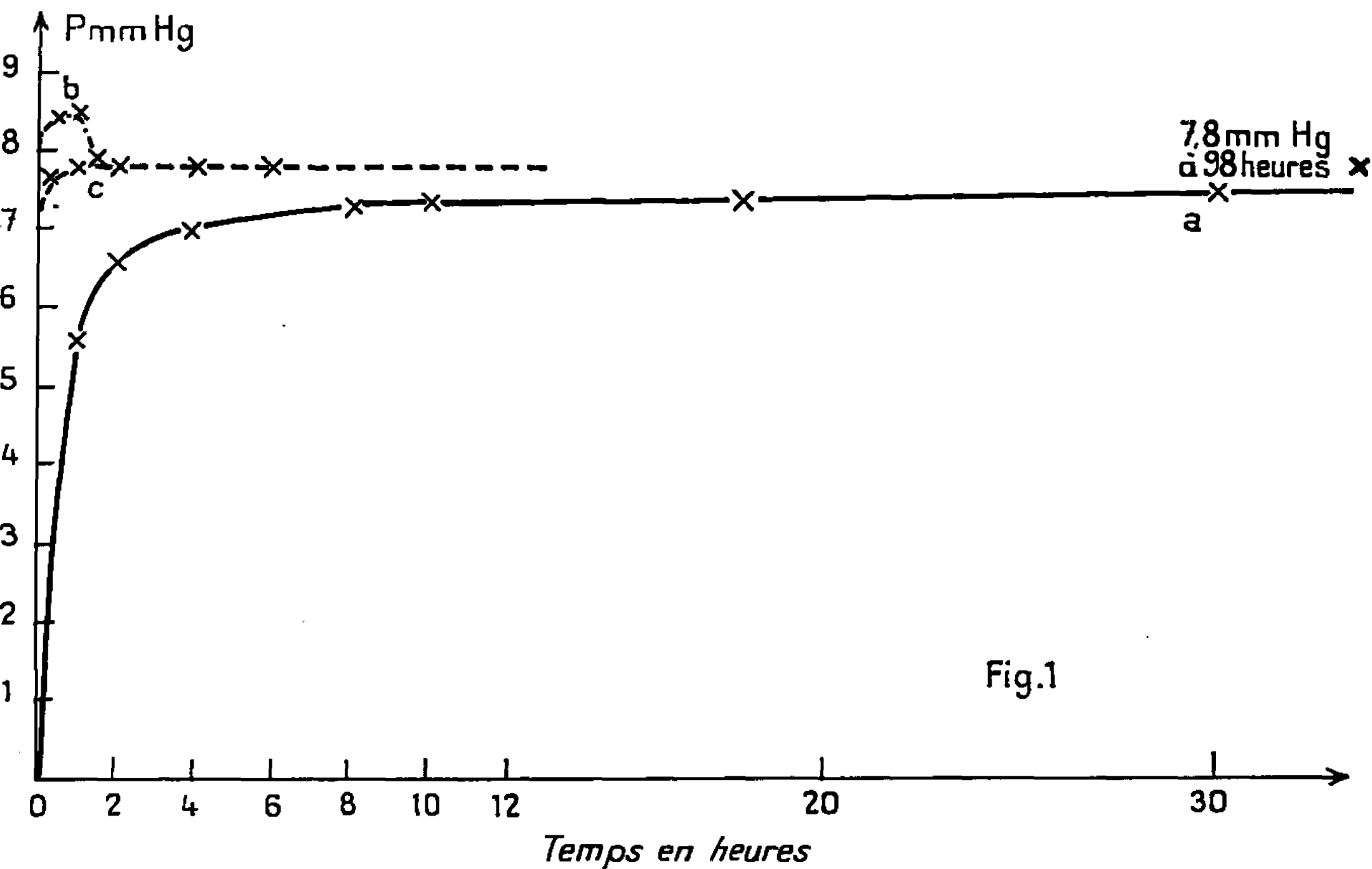


Fig. 1.

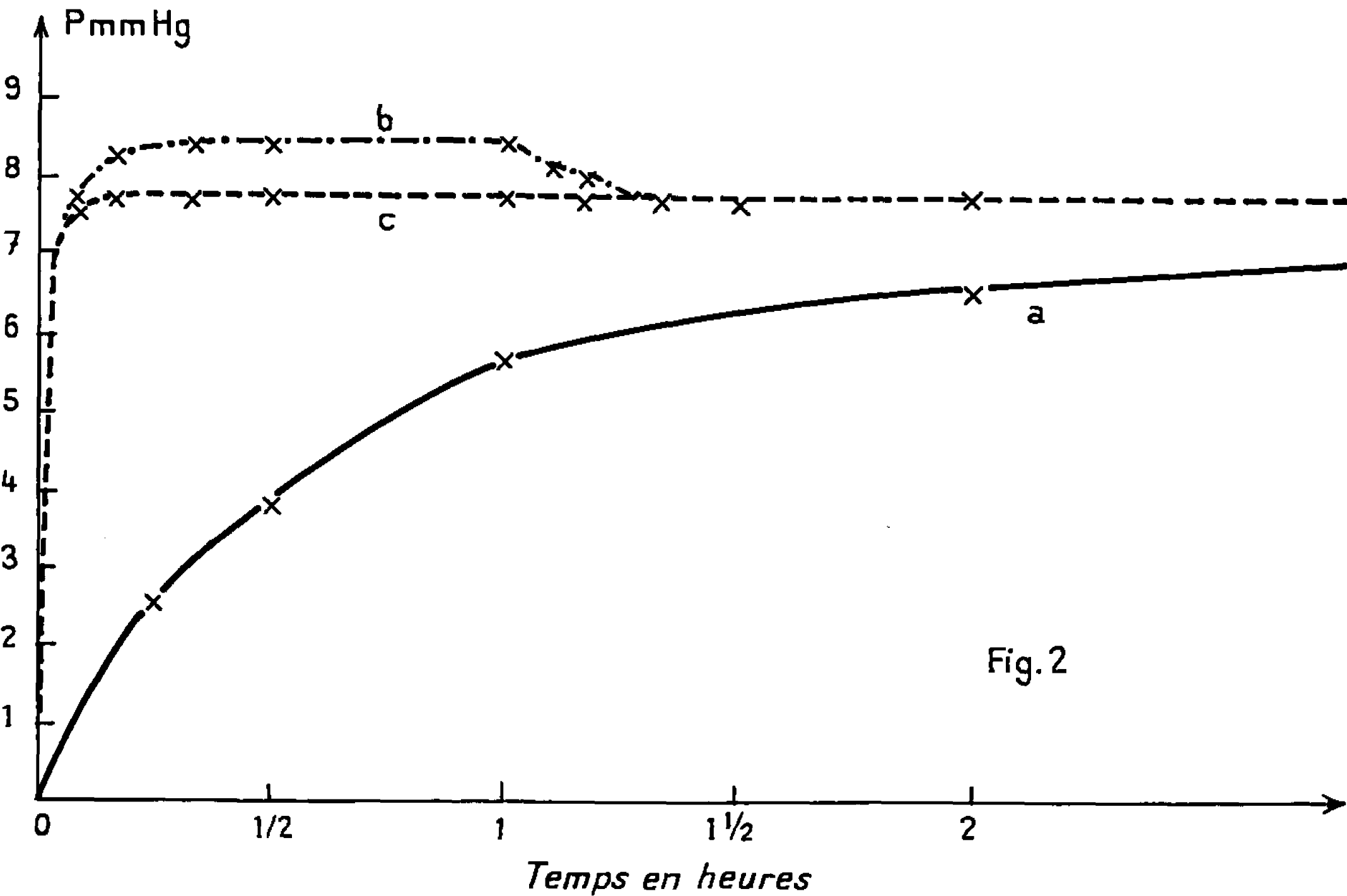


Fig. 2.

Les figures 1 et 2 représentent les mêmes essais, mais les courbes de la figure 2 ont été limitées à un temps plus faible afin que l'action des U. S., au début des expériences soit mieux précisée. Sel :  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 g; volume manométrique : 100 cm<sup>3</sup>; température : 25°.

		Fréquence (M/H <sub>2</sub> ).	Puissance (W/cm <sup>2</sup> ).	Cadence.
(a)	—	sans U. S. ....	—	—
(b)	- - - -	avec U. S. (1 h) .....	3	3, 4
(c)	- . - . -	avec U. S. (1 h) .....	3	4, 1
				Continu
				1/6



pression d'équilibre diminue en dépit du fait que cette pression a augmenté.

Cependant par une élévation de température égale à celle provoquée par des U. S. intervenant dans des conditions déterminées, on obtient des effets beaucoup moins importants que ceux obtenus par ces U. S. De plus, l'action cadencée des U. S. à faible puissance peut éviter une augmentation de température, tout en produisant un effet notable (*fig. 1 et 2, courbes c*). Ainsi, dans cet équilibre de déshydratation s'établissant en vase clos, sous vide préalable, les U. S. ont une action particulière indépendante de leur effet calorifique.

La fréquence des U. S. paraît avoir une influence plus spéciale que leur puissance; le  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  est plus sensible à la fréquence 3 MHz qu'à celle de 1 MHz, c'est l'inverse qui se produit, mais dans une plus faible proportion, pour le  $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . Les ultrasons de 3 MHz sont les seuls à pouvoir intervenir efficacement pour établir l'équilibre dans le cas de  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , la durée de leur intervention doit être au moins 4 fois plus grande que pour les deux autres sels dont la pression de vapeur est d'ailleurs plus élevée.

A la suite d'une centaine d'essais différents, nous conseillons le mode opératoire suivant :

Faire un traitement d'une heure aux U. S. en marche continue en augmentant la puissance d'un essai à l'autre jusqu'à dépasser d'environ 20 %, à l'arrêt des U. S., la pression d'équilibre.

Si l'on ne peut parvenir à ce résultat, il faut prolonger l'action des U. S. On peut ensuite opérer dans les mêmes conditions de fréquence, durée et puissance en marche discontinue à la cadence 1/3. S'il y a encore surpression à l'arrêt des U. S., on diminuera la cadence à l'essai suivant jusqu'à obtenir une surpression nulle ou inférieure à 5 % (*fig. 1 et 2, courbes c*).

Plusieurs mesures faites dans des conditions différentes doivent donner le même résultat final de pression d'équilibre qui est ainsi confirmé.

L'utilisation des U. S. permet donc de diminuer beaucoup le temps nécessaire pour que s'établisse l'équilibre entre un produit solide hydraté et sa vapeur d'eau, ce qui facilite notablement les mesures dans les cas où ce temps est particulièrement long.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(Faculté des Sciences de Rouen, Laboratoire de Chimie minérale,  
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)



PHOTOCHEMIE. — *Étude des mécanismes électroniques induits par excitation optique de dérivés spiro-pyranes. Expérimentation optique et magnétique.*  
Note (\*) de MM. CLAUDE BALNY, RENÉ SANTUS <sup>(1)</sup> et PIERRE DOUZOU, présentée par M. Francis Perrin.

Dans une Note précédente <sup>(2)</sup> nous avons mis en évidence, dans des conditions de température et de milieu où le photochromisme de dérivés spiro-pyranes est au moins partiellement inhibé, des émissions de luminescence qui montrent un transfert d'excitation entre les deux fractions moléculaires de ces dérivés.

La présente Note approfondit l'étude de ce mécanisme et de ses conséquences.

1. *Position du problème.* — En comparant les relevés spectraux et la durée de vie de l'émission de phosphorescence des dérivés 1.2.3.3-tétraméthyl-indoline, puis spiro-pyranes A et B précédemment expérimentés <sup>(2)</sup>, on doit conclure à l'existence d'un transfert d'excitation, au niveau des dérivés A et B empêchés de subir une conversion structurale et l'on peut traduire ce transfert par le schéma

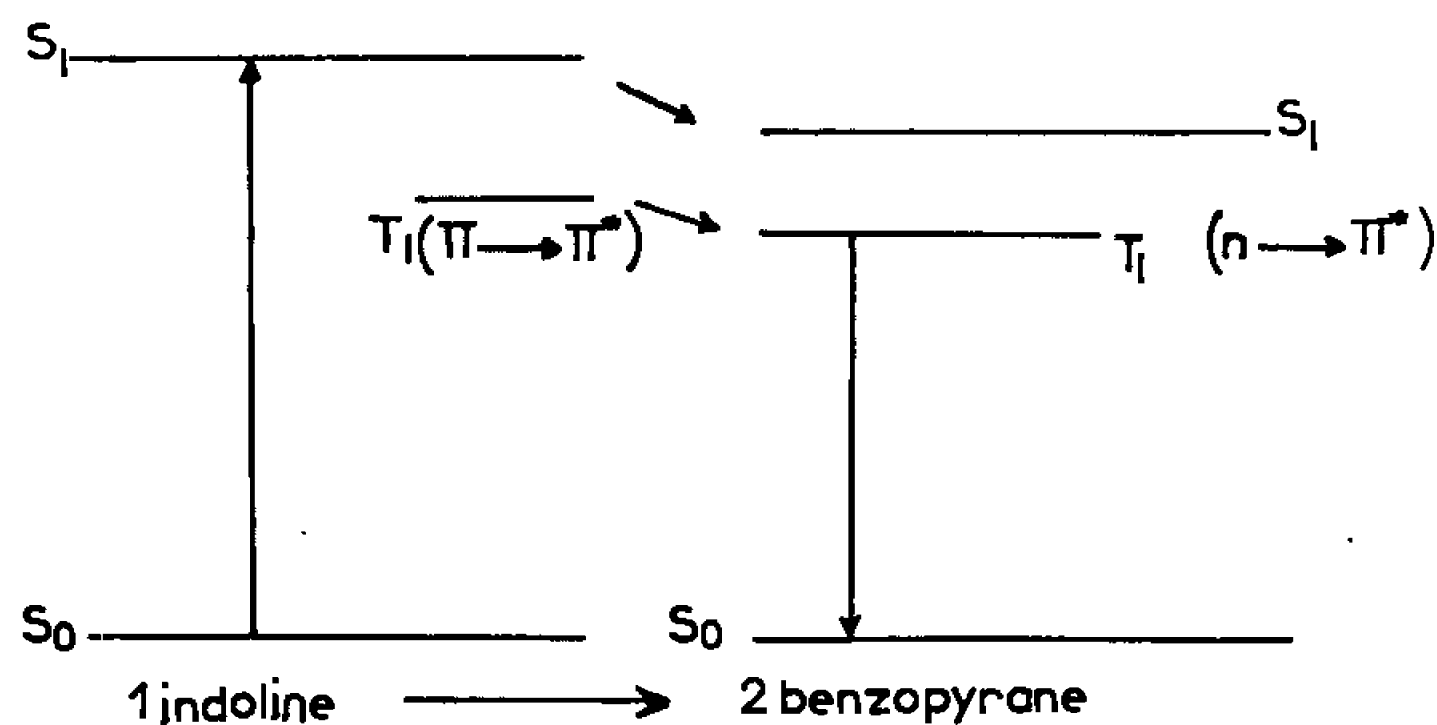


Fig. 1.

Les caractéristiques de l'émission du noyau indoline sont celles qu'on attribue généralement à une promotion orbitale  $\pi \rightarrow \pi^*$  : durée de vie (4,5 s), émission simultanée de fluorescence, etc.

Les caractéristiques de l'émission des dérivés A et B correspondraient à une promotion  $\pi \rightarrow \pi^*$  : durée de vie plus brève et surtout absence de fluorescence.

Afin de préciser ces informations et d'en recueillir de nouvelles, nous avons procédé à l'étude des états triplets responsables de la phosphorescence au moyen de la technique de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.), qui nous permettait en outre de vérifier l'éventuelle



formation de radicaux libres, au niveau du soluté excité ou du solvant qui lui est associé. Cette dernière investigation répondant à la question de savoir si des processus bimoléculaires ne sont pas initiés dans nos conditions d'expérience.

2. *Conditions et techniques expérimentales.* — Dans les conditions de température et de milieu déjà définies dans une précédente Note (solvant polaire rigide à 77°K) et sur les sondes de quartz servant aux mesures de luminescence, nous avons procédé à l'excitation ultraviolette des dérivés A et B au sein même de la cavité de mesure d'un spectromètre de résonance paramagnétique électronique. Ce spectromètre, réalisé par la firme Varian (4501) est muni d'un modulateur de 100 kHz et d'une cavité résonnante à champ perpendiculaire, refroidie à 77°K et munie d'une « fenêtre » autorisant l'excitation optique.

L'excitation optique a été réalisée par un arc OSRAM, HBO 500 dont les radiations étaient filtrées par une solution aqueuse d'acide acétique. (Cette solution élimine les radiations de longueur d'onde inférieure à 254 mμ).

Après avoir recherché les signaux de résonance dus à l'état triplet paramagnétique de nos dérivés et après avoir établi leur cinétique de formation puis leur déclin, on recherchait la présence éventuelle de signaux dus à des radicaux.

Dans les conditions d'expérience adoptées, les radicaux formés sont stables bien que l'excitation optique soit susceptible de provoquer leur évolution.

Nous allons fournir les principaux résultats obtenus sur les dérivés expérimentés.

3. *Résultats.* — 1° Comme on devait s'y attendre, la R. P. E. permet d'observer les signaux caractéristiques de l'état triplet des dérivés A et B, déjà repéré par phosphorescence.

Cette investigation permet en outre d'apporter les précisions suivantes :

Le signal correspondant à l'état triplet est obtenu pour une transition  $\Delta m = 2$  et en ce qui concerne le dérivé A, on obtient en outre un signal pour les transitions  $\Delta m = \pm 1$ , pour des valeurs de champ de 2 504 et 4 009 gauss à la fréquence 9 218 MHz. En appliquant la méthode de Lefebvre et Kottis pour le calcul des paramètres de séparation des sous-niveaux en champ nul (<sup>3</sup>) nous avons obtenu pour le paramètre D une valeur de 0,0934 cm<sup>-1</sup>.

2° La formation d'états triplets phosphorescents et paramagnétiques détermine l'apparition de signaux caractéristiques de la formation de radicaux (facteur  $g \neq 2$ , stabilité à 77°K).



Dans le cas du dérivé A, le signal obtenu est le suivant :

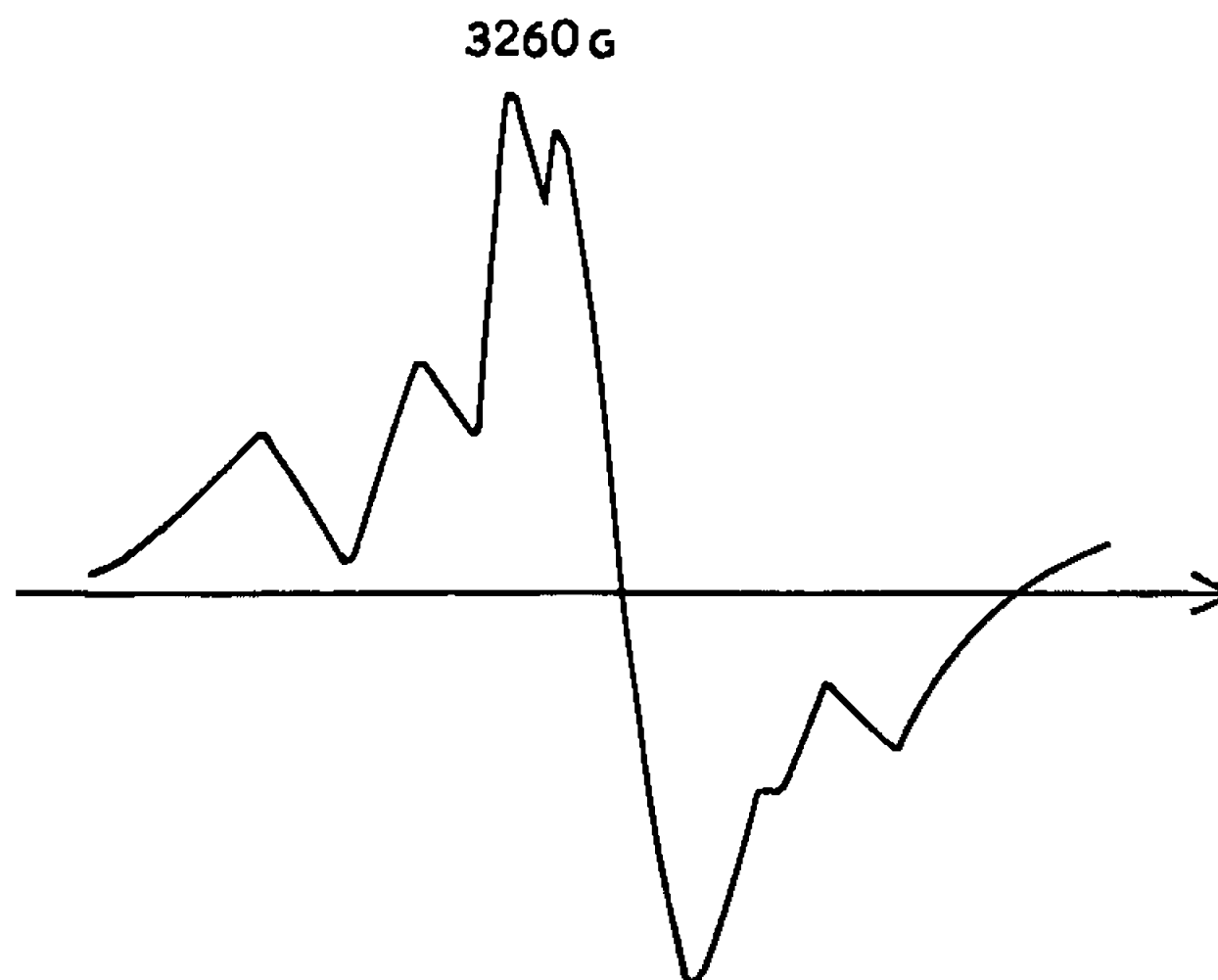


Fig. 2.

$g = 2$  EPA 5.52  $77^\circ\text{K}$   $\nu = 9218 \text{ MHz}$

Il est apparemment complexe : certaines de ses raies évoquent celles du radical alcool  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ . Il évolue sous l'influence de la lumière. La concentration de cette espèce radicalaire est proportionnelle à celle de l'état triplet induit par excitation optique du dérivé spiro-pyrane.

3° Le dérivé spiro-pyrane non substitué (dépourvu du 6'- $\text{NO}_2$ , du 8'- $\text{OCH}_3$ ) absorbe mais ne réémet pas de luminescence et n'engendre pas de radicaux.

Le substituant  $-\text{NO}_2$  est indispensable à la formation de l'état triplet (qui a les caractères d'un niveau  $n \rightarrow \pi^*$ ) d'où résulte apparemment le signal radicalaire.

Pour ces raisons, et en vertu des caractéristiques d'interaction dipolaire des électrons du triplet et de la formation du radical « complexe », on peut penser que l'excitation optique des dérivés A et B détermine les réactions suivantes :

a. L'excitation déterminant une promotion orbitale  $n \rightarrow \pi^*$  engendre la promotion de l'un des électrons du doublet d'un atome d'oxygène du groupe  $-\text{NO}_2$  du noyau benzo-(b)-pyrane.

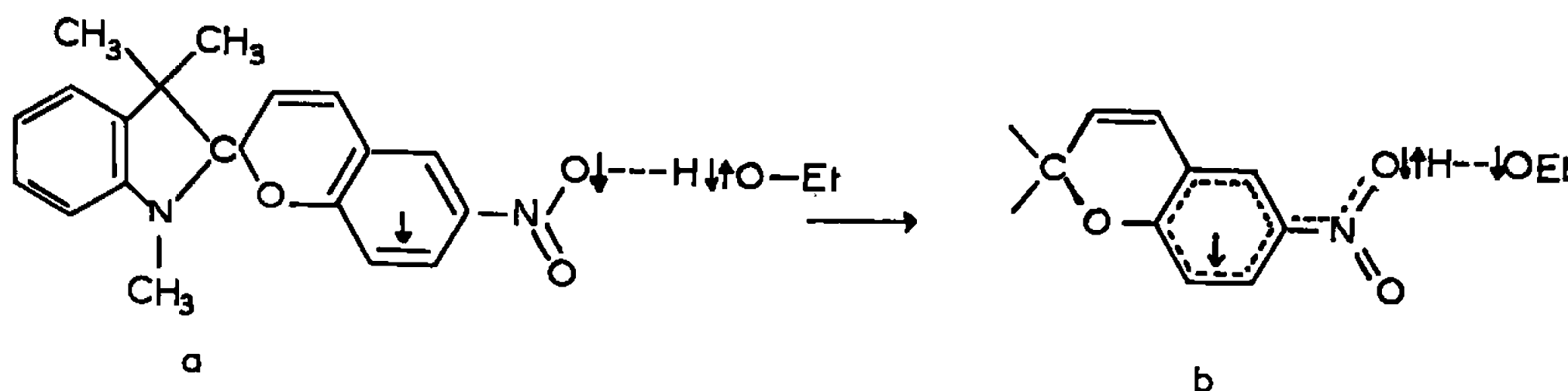


Fig. 3.



*b.* A l'état triplet, les deux électrons sont situés à grande distance l'un de l'autre par suite de la délocalisation de celui qui a été promu. A titre d'indication, nous donnons ci-dessous la position éventuelle des deux électrons (*fig. 3 a*).

Cette délocalisation entraînerait la fixation de l'atome H de l'alcool ( $\text{EtO} \uparrow \downarrow \text{H}$ ) primitivement associé au doublet. D'où la formation, réversible dans nos conditions, d'un complexe de deux radicaux, et l'extinction momentanée de la phosphorescence (*fig. 3 b*). L'évolution des signaux radicalaires sous l'effet de l'irradiation tend à démontrer que le complexe (spiro-pyrane radical... éthanol radical) régénère le dérivé phosphorescent initial.

4. *Discussion.* — Les observations spectroscopiques et les interprétations suggérées constituent une variante de celles rapportées par Shigorin et coll. <sup>(\*)</sup> à propos d'amines et d'amides aromatiques.

Seulement, dans le cas des spiro-pyranes, l'électron  $n$  promu subit une forte délocalisation qui précipite le transfert d'atome H entre le solvant et le soluté associés <sup>(<sup>5</sup>)</sup>.

(\*) Séance du 7 février 1966.

(<sup>1</sup>) Adresse permanente : Laboratoire de Biophysique du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.

(<sup>2</sup>) C. BALNY et P. DOUZOU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1235.

(<sup>3</sup>) P. KOTTIS et R. LEFEBVRE, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 393.

(<sup>4</sup>) D. N. SHIGORIN, A. K. PICKUNOW, G. A. OZEROVA, N. A. SCHEGLOVA et N. V. VEREIN, *Dokl. Akad. Nauk.*, 158, 1964, p. 432; I. KOZLOV, V. I. MUROMTEV, A. K. PISKINOV, D. N. SHIGORIN et G. A. OZEROVA, *J. Chem. Phys. U. R. S. S.*, 37, 1963, p. 2800.

(<sup>5</sup>) Travail exécuté dans le cadre d'un contrat d'études avec la Direction de Recherches et Moyens d'Essais.

(*Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre Curie, Paris, 5<sup>e</sup>  
et Centre de Recherches du Service de Santé des Armées,  
8 bis, rue des Récollets, Paris, 10<sup>e</sup>.)*



ÉLECTROCHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Étude du transfert de masse au cours de l'électrocrystallisation du cuivre.* Note (\*) de Mme MARIE-CLAUDE PETIT, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié les phénomènes d'électrocrystallisation du cuivre, à partir de solutions de sulfate, chlorure, nitrate et acétate de cuivre. La cellule d'électrolyse est une cuve cylindrique au centre de laquelle nous disposons une cathode de cuivre spectrographiquement pur, la surface utile de la cathode est un disque, horizontal, de 0,5 cm de diamètre, la face

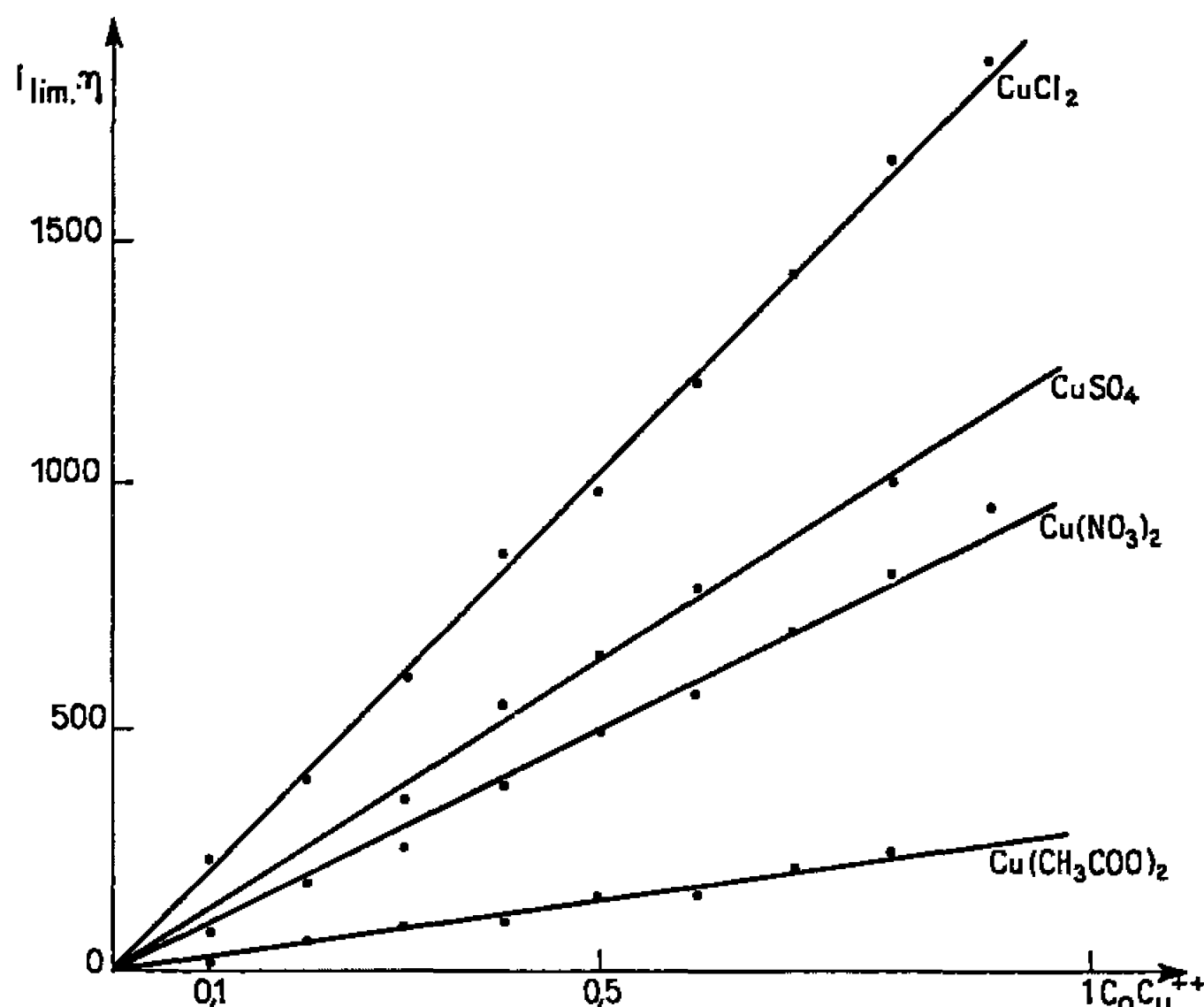


Fig. 1. — Variation de la densité de courant limite en fonction de la concentration initiale  $C_i$  en ion cuivrique de la solution :

$$i_{lim} \cdot \eta = f(C_{Cu^{++}}).$$

dirigée vers le haut, afin d'éviter certains phénomènes de convection naturelle qui ont lieu le long d'une électrode verticale; la contre-électrode est une électrode de grande surface en mailles de platine; l'électrode de référence est l'électrode au calomel — solution de KCl saturée.

La cathode de cette cellule est polarisée, soit en régime potentiocinétique : 33, 250 et 1000 mV/mn, soit en régime potentiostatique; les variations de l'intensité du courant sont enregistrées sur galvanomètre ou sur oscilloscope cathodique.

Dans les électrolytes étudiées, nous avons fait l'étude des courbes de polarisation du cuivre en fonction de la concentration initiale, dans la solution, des ions cuivriques qui varie de 0,1 à 1 ion-g/l. En régime potentiocinétique ces courbes de polarisation présentent un palier d'intensité pour des tensions d'électrode comprises entre — 1000 et — 1500 mV/E. C. S. La valeur de la densité de courant sur le palier correspond à la densité



de courant limite; cependant, il est nécessaire d'introduire le coefficient de viscosité  $\eta$  de chaque solution qui modifie la valeur de la densité de courant limite <sup>(1)</sup>.

La figure 1 donne l'ensemble des résultats pour les quatre électrolytes étudiés, nous constatons que les quatre droites passent par l'origine :

$$i_{\text{lim}} \eta = K C_{0 \text{ Cu}^{++}}.$$

Ce premier résultat nous incline à penser que les phénomènes d'électro-cristallisation du cuivre sont liés au gradient de concentration des ions

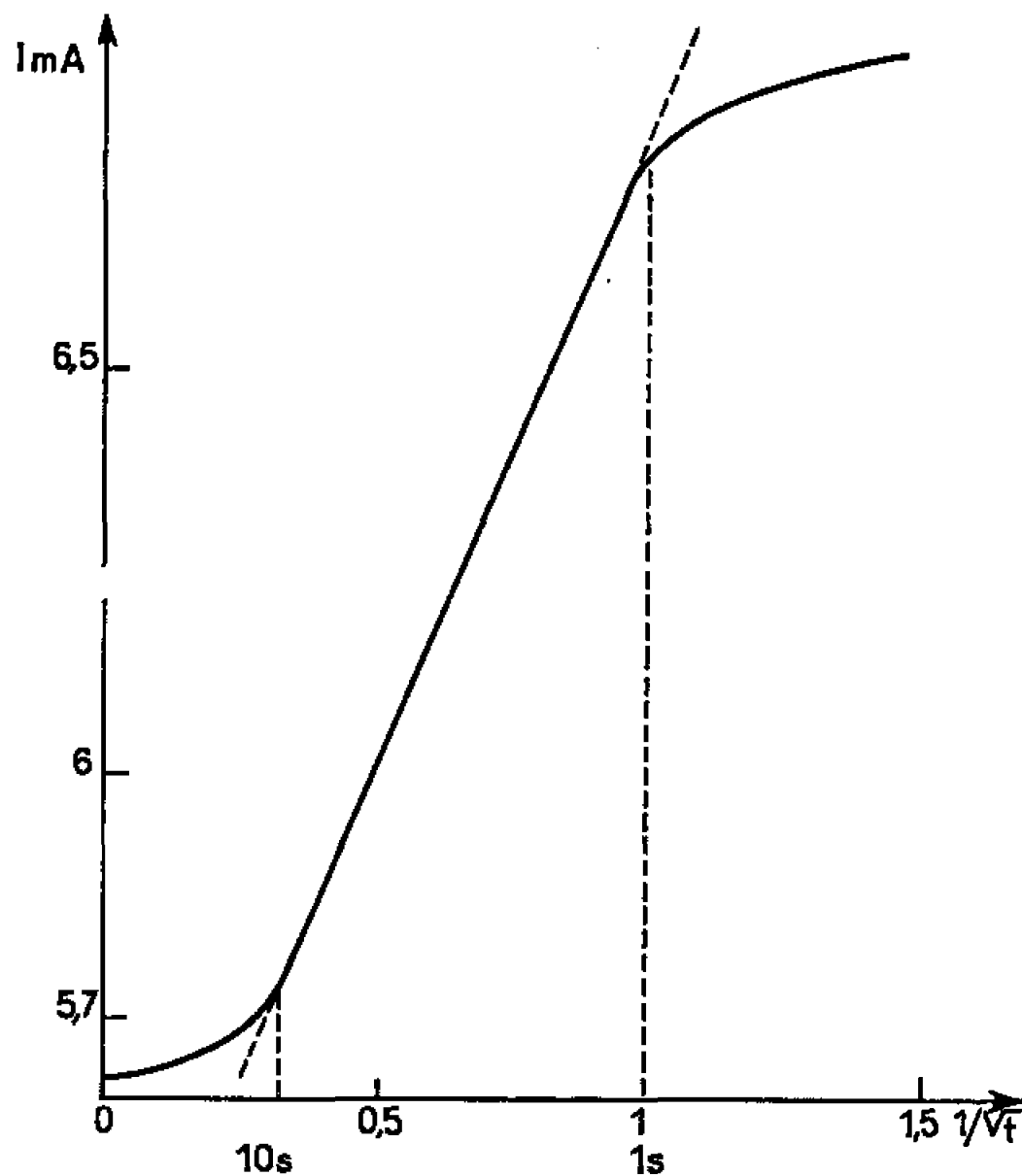


Fig. 2. — Étude du phénomène transitoire.  
Variation de la densité de courant en fonction du temps :

$$i = f\left(\frac{1}{\sqrt{\text{temps}}}\right).$$

cuvriques dans l'électrolyte et que la concentration de ces ions au niveau de la cathode reste nulle.

Lorsque la concentration des ions reste constante à la cathode, le transfert de masse vers l'électrode peut être étudié à partir de l'équation proposée par Ibl <sup>(2)</sup>. Au cours du phénomène transitoire, la variation de l'intensité en fonction du temps est donnée par

$$i\sqrt{t} = \frac{zF}{1-n_c} \sqrt{\frac{D}{\pi}} (C_0 - C_e),$$

où  $C_0$  est la concentration initiale des ions dans la solution,  $C_e$  la concentration à l'électrode, qui est nulle dans le cas étudié;  $D$  est le coefficient de diffusion des ions cuivriques qui dépend directement de la viscosité  $\eta$  de la solution.

La cathode est polarisée à une tension fixe comprise entre  $-1000$  et  $-1500$  mV/E. C. S., les variations du courant d'électrolyse sont



enregistrées sur oscilloscope, le temps de transition pour l'établissement du courant limite est d'environ 10 s; pour chaque solution, nous constatons que dans l'intervalle de temps compris entre 1 et 10 s, l'intensité varie linéairement en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps écoulé

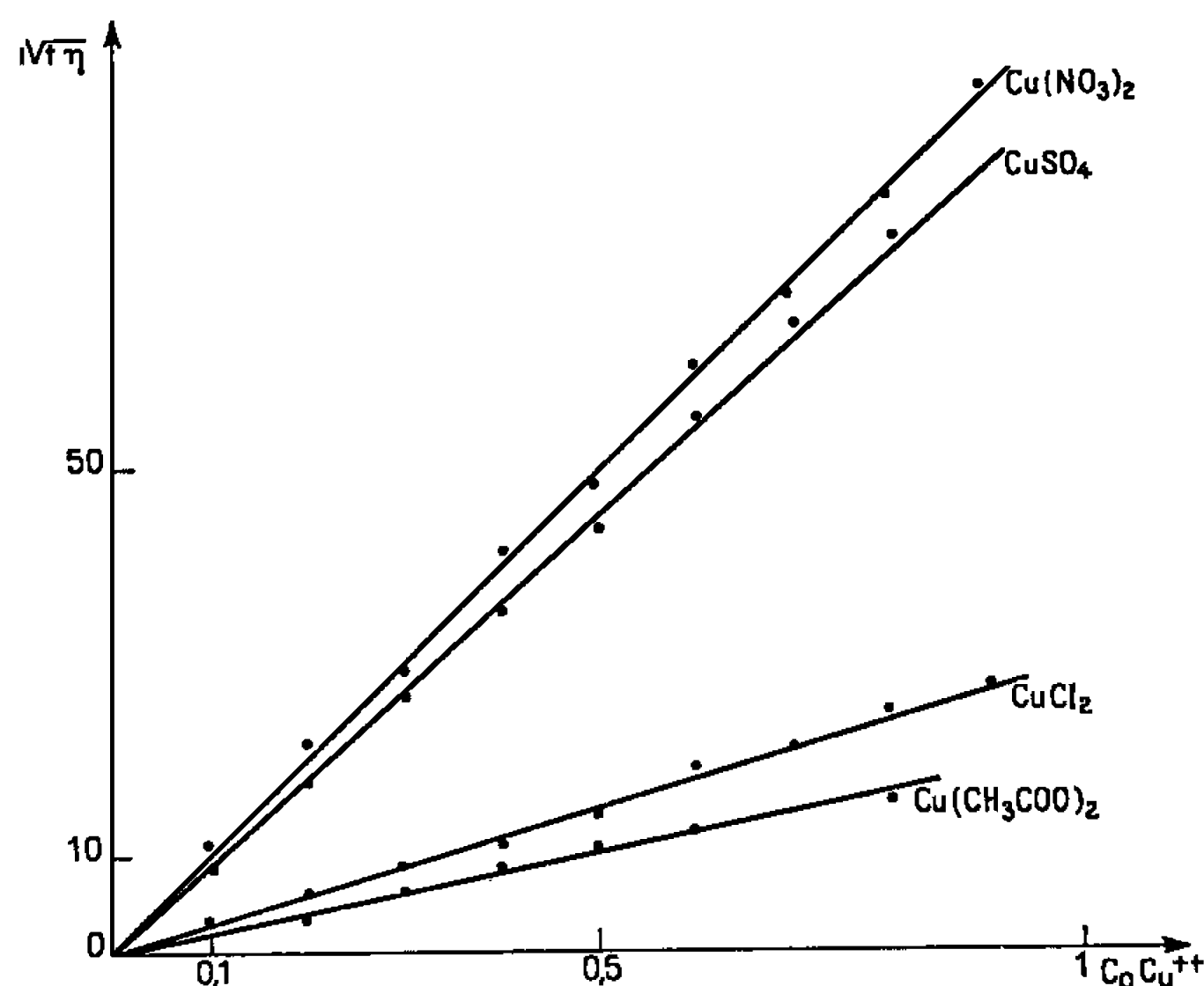


Fig. 3. — Étude du phénomène transitoire. Variation de la densité de courant en fonction du temps et de la concentration  $C_0$  initiale en ion cuivrique de la solution :

$$i\sqrt{\eta t} = f(C_0 \text{Cu}^{++}).$$

depuis le début de l'électrolyse, nous pouvons alors déterminer la pente A de la droite (fig. 2),

$$i = \frac{A}{\sqrt{\text{temps}}}.$$

La figure 3 donne, pour les quatre électrolytes, les variations de l'intensité du courant en fonction du temps et de la concentration initiale des ions cuivriques dans la solution

$$i\sqrt{\eta t} = f(C_0 \text{Cu}^{++}).$$

Ce sont des droites qui passent par l'origine, ces résultats semblent confirmer la validité de l'équation du transfert de masse proposée par Ibl.

Dans ce travail nous avons montré que, dans certaines conditions, les phénomènes d'électrocristallisation du cuivre sont liés au gradient de concentration des ions cuivriques dans la solution et par conséquent pourraient être régis par le transfert des ions cuivriques vers la cathode.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) M. C. PETIT, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 217.

(<sup>2</sup>) N. IBL, *Advances in Electrochemistry*, II, Intersciences Publisher, 1962, p. 50.



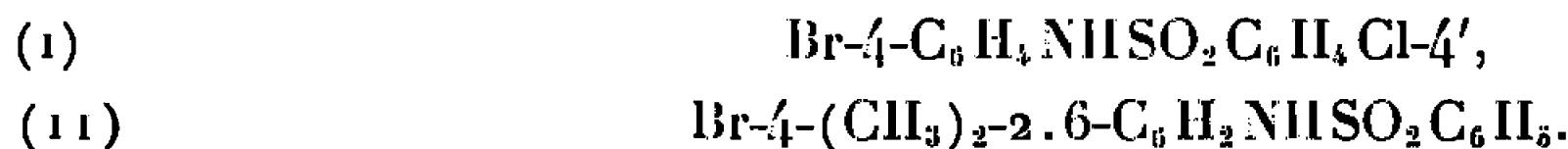
CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la N-(bromo 4-méthyl 2-phényl)-benzène-sulfonamide*. Note (\*) de Mme BERTHE RÉRAT, MM. GÉRARD DAUPHIN, ALAIN KERGMARD et CLAUDE RÉRAT, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de N-(bromo 4-méthyl 2-phényl)-benzène-sulfonamide,  $\text{Br C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , appartiennent au système triclinique, groupe de symétrie :  $P\bar{1}$ . La maille a pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 8,29 \pm 0,03, & b &= 10,40 \pm 0,02, & c &= 8,36 \pm 0,04 \text{ \AA}; \\ \alpha &= 97^\circ \pm 1^\circ, & \beta &= 95^\circ \pm 1^\circ, & \gamma &= 79^\circ \pm 1^\circ \quad \text{et} \quad Z = 2. \end{aligned}$$

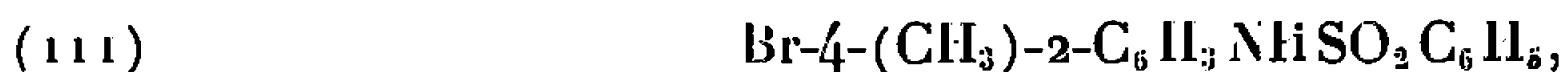
La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir de diagrammes de Weissenberg effectués en équi-inclinaison. Les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés au moyen des réflexions  $hk0$  d'une part et  $hk4$  d'autre part. L'angle formé par le plan du cycle méthylé et le plan  $\text{C}_1\text{NS}$  est de  $85^\circ$ .

Dans deux Notes précédentes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] nous avons donné les résultats de l'étude des structures de deux benzène-sulfonamides ayant les formules suivantes :



Ces résultats ont apporté une confirmation à l'hypothèse d'un empêchement stérique de conjugaison dans certaines benzène-sulfonamides substituées. L'empêchement stérique provient du chevauchement des sphères d'encombrement de l'atome de soufre et de l'atome d'hydrogène (I) ou des groupements méthyliques (II) situés en ortho par rapport à l'atome d'azote. Il provoque une rotation de la liaison NS autour de la liaison CN et empêche ainsi la conjugaison des électrons libres de l'azote avec les électrons  $\pi$  du premier cycle.

L'analyse faite ici du composé de formule



qui ne diffère du composé (II) que par suppression de l'un des groupements méthyliques, a pour but de déterminer l'angle de rotation comme il a été fait pour (I) et (II).

On obtient les cristaux par évaporation lente de la solution hydroalcoolique, à température ordinaire.

L'analyse complète du réseau réciproque a été effectuée par diagrammes de Weissenberg, en équi-inclinaison, au moyen du rayonnement  $\text{K}_\alpha$  du cuivre ( $\lambda \text{ K}_\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ ).



La maille appartient au système triclinique et a pour paramètres :

$$a = 8,29 \pm 0,03, \quad b = 10,40 \pm 0,02, \quad c = 8,36 \pm 0,04 \text{ \AA};$$

$$\alpha = 97^\circ \pm 1^\circ, \quad \beta = 95^\circ \pm 1^\circ, \quad \gamma = 79^\circ \pm 1^\circ.$$

En supposant deux molécules par maille on trouve une densité théorique  $D_x = 1,58 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$  en accord avec la densité mesurée  $D_m = 1,55 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Le diagramme de Patterson calculé dans l'espace à trois dimensions a permis d'identifier le groupe spatial (groupe n° 2 :  $P\bar{1}$ ) et de placer les atomes de brome et de soufre.

Les autres atomes ont été placés à partir des projections de la densité électronique suivant les axes  $c$  et  $a$  (méthode de l'atome lourd). Le cycle bromé est apparu nettement sur les premiers diagrammes. Le deuxième cycle n'a pas été mis en évidence aussi facilement. Pour y parvenir on a déterminé les signes des facteurs de structure observés en utilisant au mieux les informations alors obtenues sur la structure : dans le calcul des facteurs de structure théoriques on a considéré la région supposée occupée par le deuxième cycle, non pas comme vide, mais comme constituée d'un quadrillage serré d'atomes de poids total équivalent à celui des six atomes du cycle.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés, sur machine Pallas, avec approximation diagonale de la matrice des coefficients. Les paramètres atomiques donnés dans le tableau suivant ont été obtenus au moyen des réflexions  $hk0$  et  $hk4$ .

*Coordonnées atomiques.*

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
	(.10 <sup>3</sup> ).	(.10 <sup>3</sup> ).	(.10 <sup>3</sup> ).
Br.....	314	247	324
S.....	855	336	014
C <sub>1</sub> .....	447	324	491
C <sub>2</sub> .....	609	325	465
C <sub>3</sub> .....	703	364	583
C <sub>4</sub> .....	661	406	747
C <sub>5</sub> .....	490	410	800
C <sub>6</sub> .....	377	362	651
C <sub>7</sub> .....	849	376	529
N.....	766	457	893
O <sub>1</sub> .....	943	413	124
O <sub>2</sub> .....	719	285	080
C <sub>8</sub> .....	970	206	908
C <sub>9</sub> .....	906	102	842
C <sub>10</sub> .....	040	—010	755
C <sub>11</sub> .....	182	—001	744
C <sub>12</sub> .....	246	093	836
C <sub>13</sub> .....	125	211	921



L'angle formé par le plan du premier cycle hexagonal et le plan C<sub>1</sub>NS est d'environ 85°. Comme dans le dérivé diméthylé (80°) et le dérivé non méthylé (45°) cet angle est plus important que l'angle équivalent de l'aniline (31°) calculé pour une structure pyramidale de l'atome d'azote où les liaisons covalentes feraient entre elles des angles de 107°.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) M<sup>me</sup> B. RERAT, G. DAUPHIN, H. P. GERVAIS, A. KERGMARD et C. RERAT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4251.

(<sup>2</sup>) M<sup>me</sup> B. RERAT, G. DAUPHIN, A. KERGMARD et C. RERAT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 139.

(Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine  
et Laboratoire de Chimie organique III,  
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'action de l'oxygène sur le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale en poudre.* Note (\*) de M. LÉON DAVIGNON, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'oxygène effectuée dans des conditions identiques, permet de comparer les réactivités du titane, du zirconium, du hafnium, du vanadium, du niobium et du tantale. La cinétique de l'oxydation du niobium et du tantale dépend d'un processus d'interface, alors que pour le titane elle est régie par un processus de diffusion.

On ne trouve pas dans la littérature d'étude comparative sur l'oxydation du titane, du zirconium, du hafnium, du vanadium, du niobium et du tantale. De plus, il ne semble pas que l'action de l'oxygène ait été envisagée sur ces métaux à l'état très divisé.

Ce sont ces deux considérations qui nous ont conduits à entreprendre cette étude consacrée successivement à l'aspect chimique puis à l'aspect cinétique de l'oxydation.

Les poudres de titane, de zirconium, de hafnium, de vanadium, de niobium et de tantale utilisées correspondaient à des titres de pureté de 99,9 %; leurs particules avaient un diamètre compris entre 15 et 35  $\mu$ . L'oxydation de ces poudres, par l'oxygène pur et sec, a été suivie par thermogravimétrie et les produits obtenus ont été contrôlés par l'analyse aux rayons X.

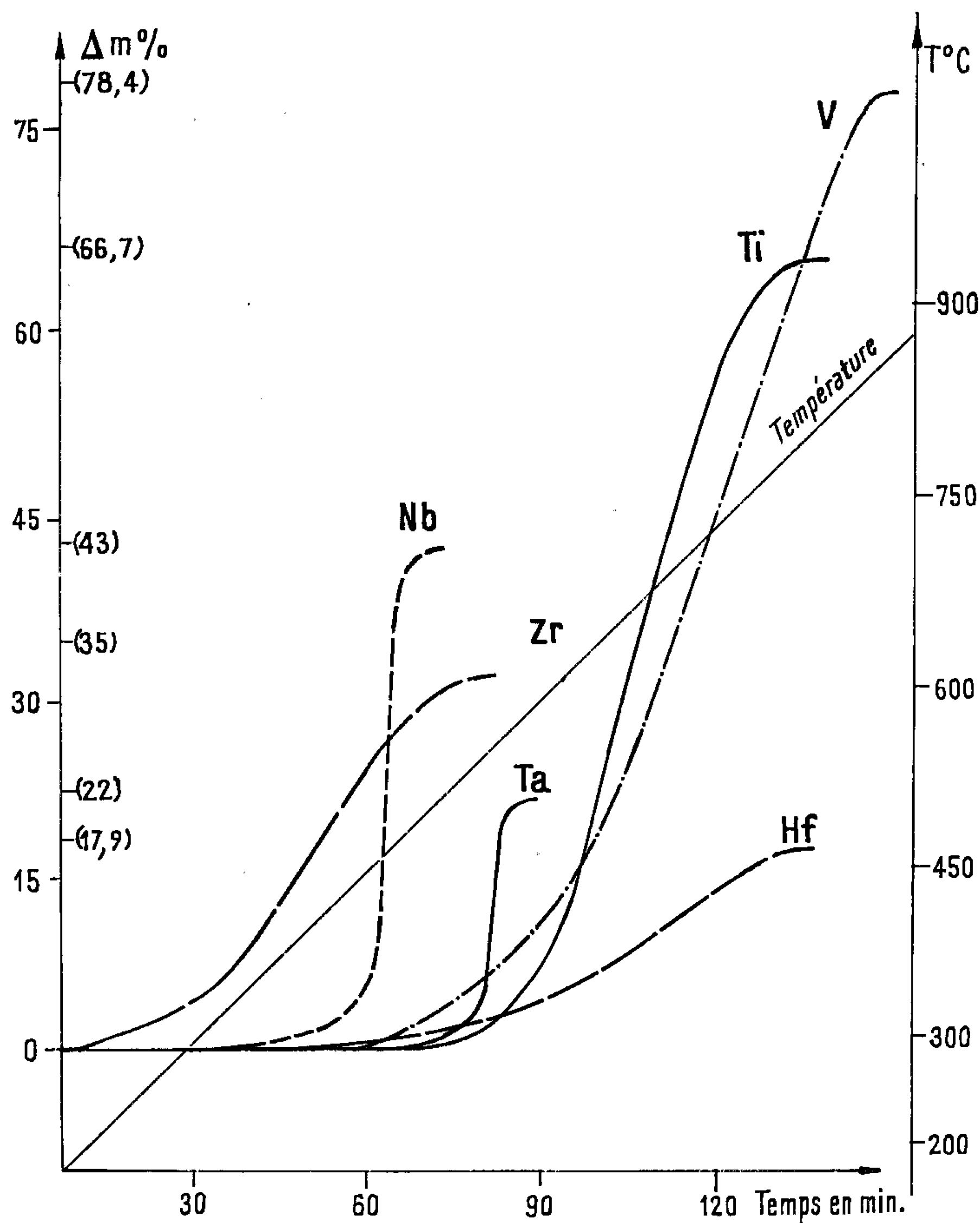
*Étude chimique.* — Tous les travaux antérieurs sont concordants sur le fait que l'oxydation de chacun de ces métaux conduit à l'oxyde supérieur :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  respectivement. D'après Gulbransen et Andrew <sup>(1)</sup>, nous aurions, dans l'ordre croissant de réactivité avec l'oxygène : Ti, Zr, Ta et Nb. Cowgill et Stringer <sup>(2)</sup> trouvent que l'oxydation du tantale s'effectue en trois stades successifs : initiation de la réaction, puis formation d'un oxyde intermédiaire  $\text{TaO}_y$  qui se transforme finalement en  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Enfin les températures de début de l'attaque, données par ces auteurs, sont différentes.

TABLEAU I.

Métal.	Température de début de réaction (°C).	% d'augmentation de masse.	Produit final.	% théorique.
Titane.....	495	66,5	$\text{TiO}_2$ rutile	66,7
Zirconium....	200	32	$\text{ZrO}_2$ monocl.	35
Hafnium.....	400	17,5	$\text{HfO}_2$	17,9
Vanadium.....	430	78	$\text{V}_2\text{O}_5$	78,4
Niobium.....	335	42,5	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	43
Tantale.....	470	21,5	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	22



Notre étude a été faite en montée linéaire de température à la vitesse de  $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$  et sous une pression d'oxygène de 760 mm de mercure. Les courbes de variation relative de masse ( $\Delta m \%$ ) sont représentées dans la figure 1. Les résultats joints à ceux de la diffraction X, permettent les observations résumées dans le tableau I.



Courbes thermogravimétriques.

De la lecture du tableau I, il résulte que dans tous les cas, on aboutit à l'oxyde supérieur dont l'écart à la stœchiométrie est très faible, sauf pour le zirconium.

Sur la figure 1, on observe que les courbes ont une allure régulière, ce qui suppose qu'il n'y a pas formation d'oxydes intermédiaires même dans le cas du tantale; les analyses aux rayons X effectuées au cours de



chaque réaction le confirment. De plus, on peut dire de l'examen de ces courbes que les réactivités de Nb et de Ta, comparables entre elles, sont, de loin, supérieures à celles des autres métaux. Ainsi nous aurions, par ordre décroissant de réactivité : Ta, Nb, Ti, V, Zr et Hf. Ce point de vue est confirmé par l'étude cinétique.

*Étude cinétique.* — C'est à cet aspect de la question que se rapportent la plupart des nombreux travaux sur l'oxydation. Pour en interpréter la cinétique toutes les lois connues ont été proposées : loi parabolique <sup>(1)</sup>, loi logarithmique <sup>(2)</sup>, loi linéaire <sup>(3)</sup> et paralinéaire <sup>(4)</sup>. Il faut signaler que toutes ces études ont ceci de commun qu'elles ont été faites en isothermes sur des plaquettes de métal polies d'environ 1 mm d'épaisseur.

Notre étude cinétique concerne essentiellement le titane, le niobium et le tantale. Pour les autres métaux elle n'a pas été possible en raison d'une trop grande dispersion des résultats due à une constante de diffusion faible et variable.

Les essais ont été faits à température et à pression constantes pour différentes températures et différentes pressions d'oxygène variant de 4 à 760 mm de mercure. Les prises d'échantillons ont varié de 10 à 50 mg suivant le métal utilisé.

Les résultats nous ont montré que la *variation de pression dans l'intervalle considéré n'avait aucune influence sur la cinétique* des réactions envisagées. Nous avons constaté, d'autre part, que pour le titane nous obtenions un produit fritté (de même que pour Zr, Hf et V) alors que, au contraire, le niobium et le tantale donnent une poudre volumineuse d'oxyde (environ 3 fois le volume du métal avant la réaction).

Les courbes de transformation se traduisent de la manière suivante :

*Pour le titane*, la loi de diffusion relative aux particules sphériques, telle que  $\alpha - \frac{3}{2} \alpha^{2/3} = Kt$  ( $\alpha$ , fraction non transformée;  $t$ , temps;  $K$ , constante apparente de vitesse) est parfaitement suivie. La variation de la constante de vitesse avec la température est conforme à la relation d'Arrhénius et nous donne 41,5 kcal.mole<sup>-1</sup> comme valeur de l'énergie d'activation.

*Pour le niobium*, les courbes ont une allure sigmoïde dont le point d'inflexion se situe à 35 % de la transformation. Suivant une théorie que nous avons déjà développée <sup>(5)</sup> nous pouvons dire que, jusqu'à 20 % de la transformation, celle-ci se traduit par une loi de germination; puis, une fois l'interface sphérique formée sur chaque particule, c'est la progression de cette interface oxyde-métal qui régit la fin de la réaction. Cette théorie est vérifiée par l'application correcte de la loi  $1 - \alpha^{1/3} = kt$  entre 20 et 95 % de la transformation. On trouve comme valeur de l'énergie d'activation 64,4 kcal.mole<sup>-1</sup>.



Pour le tantale, nous retrouvons la même allure sigmoïde des courbes; cependant, la période de formation de l'interface est plus courte puisque le point d'inflexion se situe à 25 %. De 15 à 95 % de la transformation, la loi  $1 - \alpha^{1/3} = kt$  s'applique correctement. L'énergie d'activation est égale à 74,7 kcal.mole<sup>-1</sup>.

En conclusion, notre étude effectuée dans des conditions identiques, pour le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale permet de comparer de façon précise leur réactivité avec l'oxygène. L'étude cinétique de l'oxydation du niobium et du tantale met en évidence un processus d'interface (oxyde-métal) comme facteur limitatif; celle du titane confirme le fait que la vitesse de la réaction obéit à une loi de diffusion.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 96, 1949, p. 364-376.

(<sup>2</sup>) M. G. COWGILL et J. STRINGER, *J. Inst. Metals*, 1963, p. 220-222.

(<sup>3</sup>) J. T. WABER, G. E. STURDY, E. M. WISE et C. R. TIPTON, *J. Electroch. Soc.*, 99, 1952, p. 121-129.

(<sup>4</sup>) J. STRINGER, *J. Less. Common Metals*, 6, 1964, p. 207-213.

(<sup>5</sup>) W. M. ALBRECHT, W. D. KLOPP, B. G. KOEHL et R. I. JAFFEE, *Trans. Met. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 110-117.

(<sup>6</sup>) L. DAVIGNON, *Thèse*, Paris, 1965.

(Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences,  
12, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'heptacosanol-2 et du dihydroxy-2.6 hentriacontane*. Note (\*) de MM. ALBERT KIRRMANN et CLAUDE WAKSELMAN, présentée par M. Paul Pascal.

L'heptacosanol-2 a été synthétisé par la réaction de Bialise. L'application de la réaction de Bowman à la synthèse de  $\delta$ -dicétones à longue chaîne permet d'accéder au dihydroxy-2.6 hentriacontane.

C. Fouquey, J. Polonsky et E. Lederer (<sup>1</sup>) ont isolé du *Parascaris Equorum* les alcools ascaryliques A et B. Ces auteurs ont démontré, par dégradation, que l'alcool A est un mélange d'alcools secondaires homologues, dont l'un est l'heptacosanol-2, et ont indiqué pour l'alcool B la structure du dihydroxy-2.6 hentriacontane. Pour corroborer cette détermination de structure, nous avons entrepris la synthèse de ces composés.

*Synthèse de l'heptacosanol-2 (IX)*. — La synthèse de ce composé a été effectuée à partir de l'acide bromo-11 undécanoïque (I) par allongement de la chaîne au moyen de condensations organométalliques. Le sel de sodium de l'acide de départ (I) traité par le méthylate de sodium conduit au sel de l'acide méthoxy-11 undécanoïque (II) (F 32-33°). Par action du chlorure de thionyle en défaut sur l'acide libre, on obtient le chlorure d'acide (III) [ $\bar{E}_{0,1}$  94-96°;  $n_D^{17}$  1,4390; Litt. (<sup>2</sup>)  $\bar{E}_{2,5}$  117-120°]. Ce dernier est condensé avec l'organocadmien préparé à partir du bromure de myristyle. La méthoxy-1 pentacosanone-11 (IV) est obtenue en mélange avec l'octacosane formé par doublement de l'organométallique. Ce mélange est réduit selon Huang Minlon, traité par l'acide bromhydrique en milieu acétique et engagé dans une synthèse au nitrile. Le nitrile hexacosanoïque obtenu (VII) [F 64-65°; Litt. (<sup>3</sup>) F 61-62°] est séparé de l'octacosane par chromatographie sur florisil. L'action du bromure de méthylmagnésium conduit à l'heptacosanone-2 (VIII) [F 74° (acétone);  $\nu_{C=O}$  1705 cm<sup>-1</sup>; oxime, F 89-90°], qui est réduite par l'aluminohydrure de lithium en heptacosanol-2 (IX) [F 72-73° (acétone);  $\nu_{OH}$  3300 cm<sup>-1</sup>]. (*fig. 1*).

*Synthèse du dihydroxy-2.6 hentriacontane (XV b)*. — Nous avons tenté de synthétiser le dicéto-2.6 hentriacontane (XIV b) selon deux variantes de la réaction de Bowman (<sup>4</sup>) en utilisant un composé possédant une fonction cétonique virtuelle. Cette méthode n'ayant servi que pour des radicaux simples, nous avons d'abord précisé la technique avec un substrat plus complexe en préparant le dicéto-2.6 tricosane (XIV a). (*fig. 2*).

*Méthode à l'ester de benzyle*. — Le (céto-3 butyl) malonate d'éthyle (X) [ $\bar{E}_{0,2}$  106-108°;  $n_D^{21}$  1,4371; R. M. N. (CCl<sub>4</sub>) singulet à  $2,1 \cdot 10^{-6}$ , triplet à  $3,4 \cdot 10^{-6}$  (J = 7 c/s); semicarbazone, F 118°] est préparé par condensation de Michael du malonate d'éthyle sur la méthyl vinyl cétone (<sup>5</sup>). Nous en avons formé le dioxolanne (XI) ( $\bar{E}_{0,05}$  116-117°;  $n_D^{20}$  1,4422;  $d^{20}$  1,090).



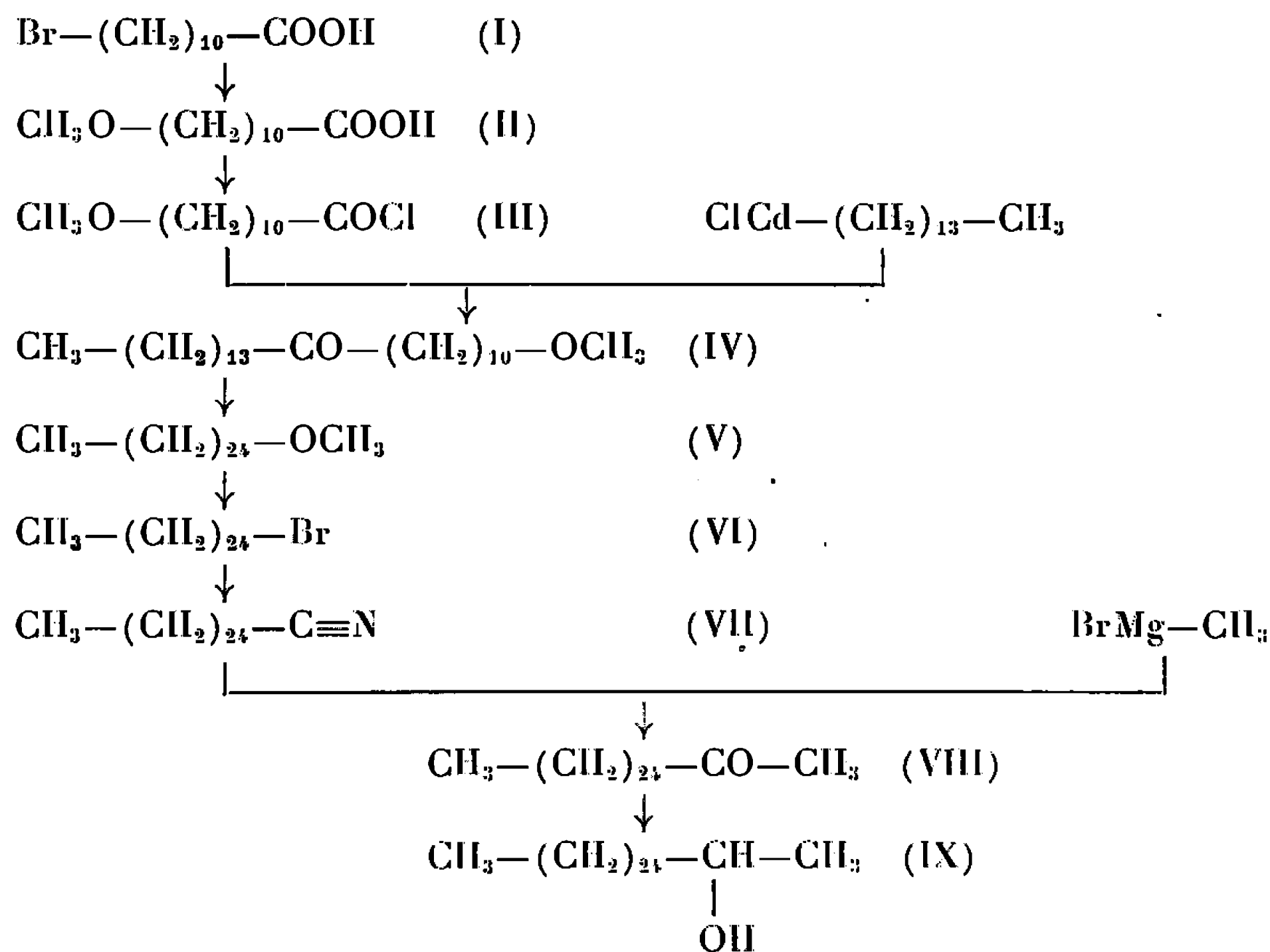


Fig. 1.

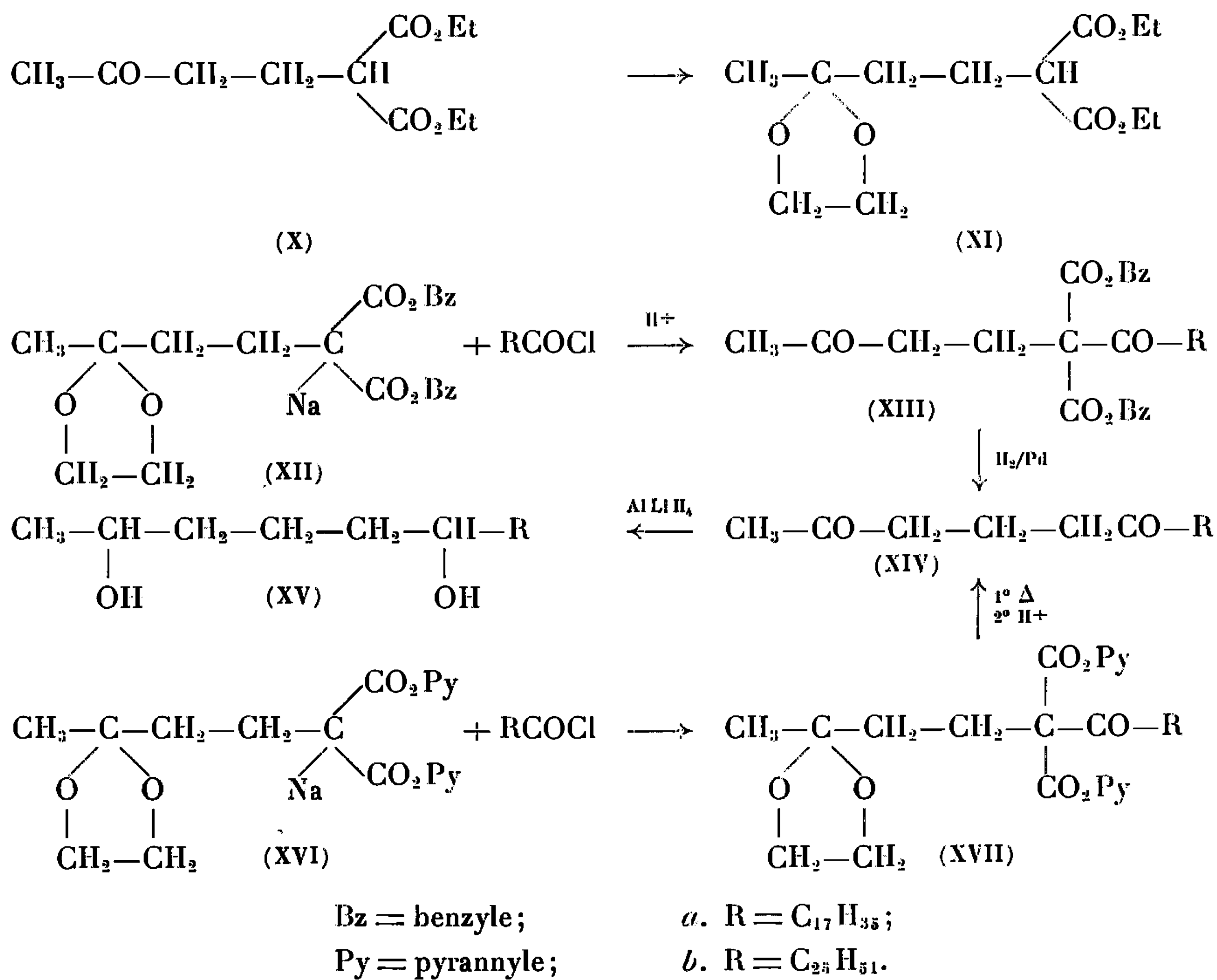


Fig. 2.



Ce dioxolanne (XI) est sodé dans le benzène, transestérifié par l'alcool benzylique et acylé par le chlorure de stéaroyle. Après hydrolyse, on isole avec un rendement de 19 % le composé (XIII a) [F 66-67° (éthanol)] qui est hydrogénolysé sur carbonate de strontium palladié, dans l'acétate d'éthyle. Le diacide obtenu subit par chauffage une décarboxylation en dicéto-2.6 tricosane (XIV a) [F 88-89° (éthanol);  $\lambda(\text{CHCl}_3)$  280 m $\mu$  ( $\epsilon = 60$ ); Rdt 60 %].

Pour effectuer la synthèse du dicéto-2.6 hentriacontane (XIV b), le chlorure de stéaroyle est remplacé par le chlorure de cérotoyle (hexacosanoyle). Ce chlorure d'acide ne peut être distillé sans décomposition, et nous l'avons utilisé brut. Dans ce cas, comme l'avait déjà noté Watanabe <sup>(6)</sup> il y a un empoisonnement considérable du catalyseur lors de l'hydrogénolyse des esters benzyliques, et nous n'avons pratiquement pas observé de réduction. C'est pourquoi nous avons préféré la variante à l'ester de pyrannyle.

*Méthode à l'ester de pyrannyle.* — Nous avons à nouveau éprouvé la méthode avec l'homologue en C<sub>23</sub>. Le diester (XI) est saponifié par la potasse. Le sel du potassium sec est traité par un défaut d'acide chlorhydrique gazeux en solution dans l'éther anhydre. Le diacide obtenu est estérifié par le dihydropyranne. Cet ester sodé (XVI) est acylé par le chlorure de stéaroyle en défaut et décarboxylé par ébullition de la solution benzénique. Après hydrolyse on isole, avec un rendement de 31 %, le dicéto-2.6 tricosane (XIV a), identique au produit obtenu par la méthode à l'ester de benzyle.

La même réaction effectuée avec le chlorure de cérotoyle conduit après hydrolyse et chromatographie sur florisil (éluant CCl<sub>4</sub>-CHCl<sub>3</sub> : 50-50) au dicéto-2.6 hentriacontane (XIV b) [F 97-98° (éther-chloroforme);  $\lambda(\text{CHCl}_3)$  278 m $\mu$  ( $\epsilon = 57$ ); Rdt 33 %].

Après réduction par AlH<sub>4</sub>Li dans le tétrahydrofurane, nous avons isolé le dihydroxy-2.6 hentriacontane attendu (XV b) (F 90-91°; Rdt 70%).

Les structures du dicéto-2.6 hentriacontane et du dihydroxy-2.6 hentriacontane ont été vérifiées par spectrographie de masse. Les rendements modestes en produits analytiquement purs sont dus aux difficultés de purification des composés à longue chaîne.

Le dihydroxy-2.6 hentriacontane et l'alcool B naturel feront l'objet d'une comparaison ultérieure.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(1) C. FOUQUEY, J. POLONSKY et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 69; C. FOUQUEY, *Thèse*, Paris, 1961.

(2) G. I. SAMOKHVALOV et coll., *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 3230 g.

(3) P. A. LEVENE et F. A. TAYLOR, *J. Biol. Chem.*, 59, 1924, p. 905.

(4) R. E. BOWMAN, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 325; R. E. BOWMAN et W. D. FORDHAM, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3945.

(5) T. A. SPENCER, M. D. NEWTON et S. W. BALDWIN, *J. Org. Chem.*, 1964, p. 787.

(6) A. WATANABE, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 33, 1960, p. 531.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,  
24, rue Lhomond, Paris, 5<sup>e</sup>  
et Laboratoire de Mécanismes réactionnels,  
associé au Centre National de la Recherche Scientifique.)

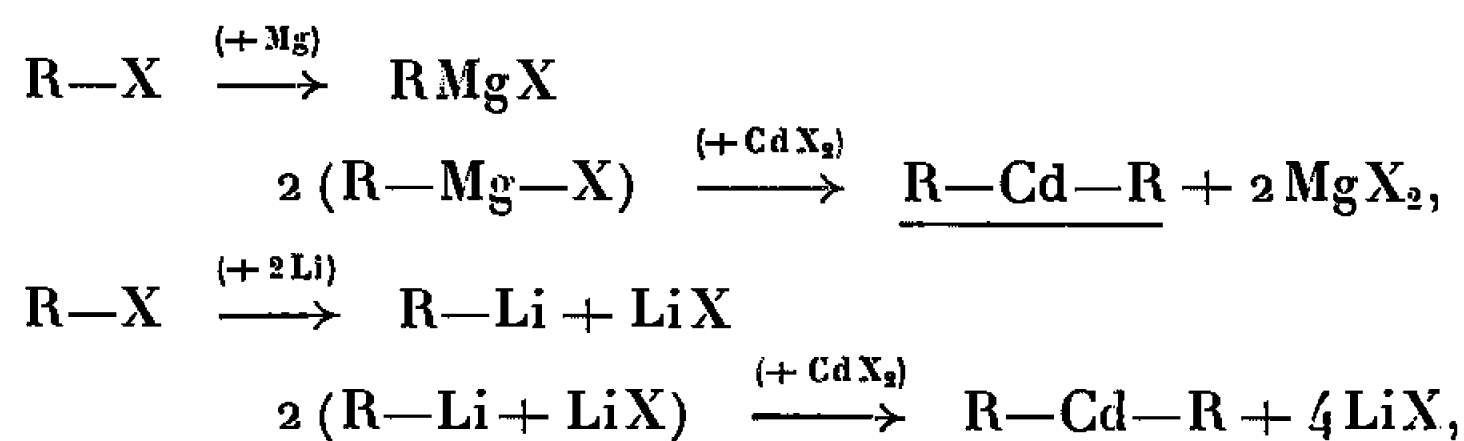


CIIIMIE ORGANIQUE. — *Influence des halogénures métalliques sur la réactivité des organocadmiens.* Note (\*) de MM. FRANÇOIS HUET, JACQUES MICHEL, CLAUDE BERNARDON et M<sup>me</sup> ÉRICA HENRY-BASCH, présentée par M. Georges Champetier.

Les organocadmiens R—Cd—R, très peu réactifs lorsqu'ils sont purs, retrouvent par addition d'halogénures métalliques, exactement la réactivité des organocadmiens usuels, utilisés à l'état brut, et renfermant les mêmes halogénures. La nature de l'halogénure influence généralement peu cette réactivité, sauf dans des conditions particulières.

Les organocadmiens usuels, qu'on utilise pratiquement pour leur réactivité inférieure à celle des magnésiens, sont les produits bruts obtenus par l'action d'un halogénure de cadmium sur un magnésien de Grignard, ou parfois sur un lithien.

Si l'on schématise ces réactions par



on peut supposer que la réactivité classique de ces cadmiens usuels, très supérieure à celle des cadmiens R—Cd—R purs, résulte de la présence d'halogénures métalliques. Ces derniers sont pratiquement limités à MgCl<sub>2</sub> ou MgBr<sub>2</sub> dans le cas des cadmiens usuels obtenus à partir des magnésiens, et à LiBr, pour ceux obtenus à partir des lithiens.

Kollonitsch [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] a montré que l'addition de MgCl<sub>2</sub> ou de MgBr<sub>2</sub> restitue aux cadmiens R—Cd—R une réactivité comparable à celle des cadmiens usuels vis-à-vis des chlorures d'acides.

Les chlorures d'acides constituent peut-être un cas assez exceptionnel, puisque souvent susceptibles de réagir assez facilement même sur les cadmiens exempts d'halogénures. Nous avons examiné, d'une façon systématique une grande variété de réactions des cadmiens pour lesquelles on sait que la différence de réactivité entre cadmiens purs et cadmiens usuels est beaucoup plus importante (<sup>3</sup>).

Ces réactions ont été réalisées parallèlement dans des conditions aussi voisines que possible, d'une part avec les différents types de cadmiens usuels, d'autre part avec les mêmes cadmiens purs, additionnés de l'halogénure métallique correspondant, que nous appellerons cadmiens « reconstitués ». Les réactions ont toujours été effectuées dans l'éther, ou le T. H. F.



Réactif.	Cadmien (R =).	Produit principal obtenu.	Rendement % selon le type de cadmien.	
			Cadmien usuel (2 RMgBr + CdBr <sub>2</sub> ).	Cadmien « reconstitué » (R—Cd—R + 2 MgBr <sub>2</sub> ).
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CO—Cl.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CO—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	55
CH <sub>3</sub> —CO—O—CO—CH <sub>3</sub> .....	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> —CO—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55	55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CHO.....	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CHOH—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	40	40
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHO.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	85
CH <sub>3</sub> —CO—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —C(OH)—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	45
CH <sub>3</sub> —CO—CO—CH <sub>3</sub> .....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	70	70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—CO—CO—O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	85	85
Fluorénone-9.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Éthyl-9 fluorénol-9	90 (*)	90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHO.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2 RMgI + CdI <sub>2</sub> ). 85	(R—Cd—R + 2 MgI <sub>2</sub> ). 85
CH <sub>3</sub> —CO—CO—CH <sub>3</sub> .....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —C(OH)—CO—CH <sub>3</sub>	60	60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—CO—CO—O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	50	50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHO.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CHOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2 RMgCl + CdCl <sub>2</sub> ). 75	(R—Cd—R + 2 MgCl <sub>2</sub> ). 75
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—CO—CO—O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	50	50
CH <sub>3</sub> CO—CO—CH <sub>3</sub> .....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —C(OH)—CO—CH <sub>3</sub>	(2 (RLi + LiBr) + CdBr <sub>2</sub> ). 60	(R—Cd—R + 4 LiBr). 60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—CO—CO—O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	80	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHO.....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHOH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35	35

(\*) Résultat communiqué par M<sup>lle</sup> Langlais, travaux inédits.

Nous avons comparé les cadmiens usuels qu'on peut obtenir à partir des magnésiens, par action des chlorures, bromures et iodure de cadmium, ainsi que ceux résultant de l'action du bromure de cadmium sur les lithiens, aux cadmiens purs correspondants, activés par MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub> et LiBr, appelés « reconstitués ».

L'examen de nos résultats montre que l'addition d'un halogénure MgBr<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub> ou LiBr, au dialcoylcadmien lui restitue exactement la réactivité du cadmien usuel renfermant le même halogénure.



Ces résultats, joints à l'identité des spectres d'absorption en infra-rouge dans la région 400 à 700  $\text{cm}^{-1}$ , que nous avons déjà signalée <sup>(4)</sup> pour ces deux types de composés, laissent supposer une identité complète entre les cadmiens usuels, et ceux obtenus en traitant les cadmiens purs par l'halogénure correspondant, ainsi qu'il a déjà été signalé entre les magnésiens de Grignard et magnésiens  $\text{R}-\text{Mg}-\text{R}$  additionnés de  $\text{MgX}_2$  <sup>(5)</sup>.

La présence d'halogénures métalliques dans le milieu réactionnel, constituant l'organocadmien usuel ou reconstitué, semble donc bien être la cause de leur réactivité accrue par rapport à celle des cadmiens exempts d'halogénures.

Ce point paraissant bien établi, nous avons alors examiné dans quelle mesure les divers halogénures métalliques peuvent exercer des activations différentes sur les cadmiens. Les premiers travaux n'ont paru montrer aucune différence de réactivité entre les cadmiens usuels qu'ils soient obtenus à partir des magnésiens et par action de  $\text{MgCl}_2$  ou de  $\text{MgBr}_2$  ou à partir de lithiens <sup>(6)</sup>, dans les réactions les plus classiques des cadmiens sur les chlorures d'acides. Les travaux, plus récents, de Kollonitsch semblent montrer une réactivité plus faible, ou plus sélective, des cadmiens activés par  $\text{LiBr}$ , qu'ils soient préparés à partir de lithiens, ou « reconstitués » ( $\text{R}-\text{Cd}-\text{R} + \text{LiBr}$ ) par rapport à ceux préparés à partir de magnésiens, où l'halogénure est  $\text{MgX}_2$ , par exemple dans leurs réactions sur le chlorure d'oxalyle <sup>[(1), (2)]</sup>. Il faut remarquer cependant que la température relativement basse utilisée dans ces réactions peut contribuer à atténuer l'activation par  $\text{LiBr}$ .

Nos résultats obtenus, dans des conditions opératoires aussi voisines que possible et sur diverses réactions, semblent cependant confirmer cette impression. Il semble en effet que c'est  $\text{MgBr}_2$  qui exerce la plus forte activation.  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{MgI}_2$  conduisent à des activations souvent légèrement inférieures. Enfin  $\text{LiBr}$  également, mais de façon apparemment moins sensible que dans les conditions réactionnelles, et les exemples étudiés par Kollonitsch.

*En conclusion*, si les différences d'activation des cadmiens selon la nature des halogènes ont pu passer longtemps inaperçues, elles paraissent encore être faibles dans les exemples ci-dessus. On peut espérer d'après certains de nos travaux récemment publiés <sup>(7)</sup>, que des déterminations cinétiques permettront de préciser ces questions. D'autre part, il semble résulter de travaux à paraître prochainement, que des différences de réactivité plus importantes peuvent se manifester avec des composés peu réactifs ou des conditions opératoires plus douces comme c'est le cas dans les travaux de Kollonitsch <sup>(2)</sup>.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

<sup>(1)</sup> J. KOLLONITSCH, *Nature*, 188, 1960, p. 140.

<sup>(2)</sup> J. KOLLONITSCH, U. S. A. Pat. n° 3.065.259, 20 novembre 1962.



(<sup>3</sup>) E. HENRY-BASCH, J. DENIAU, G. EMPTOZ, F. HUET, B. MARX et J. MICHEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 598.

(<sup>4</sup>) H. COUDANE, E. HENRY-BASCH, J. MICHEL, B. MARX, F. HUET et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 861.

(<sup>5</sup>) J. H. WOTIZ, C. A. HOLLINGSWORTH et R. DESSY, *J. Org. Chem.*, 21, 1856, p. 1063; R. M. SALINGER et H. S. MOSHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1782.

(<sup>6</sup>) H. GILMAN et J. F. NELSON, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 518.

(<sup>7</sup>) G. EMPTOZ, E. HENRY-BASCH, H. COUDANE et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 655.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences,  
Bâtiment 411, Orsay, Essonne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des allylboronates et allénylboronates d'alcoyles*. Note (\*) de Mme ÉDITH FAVRE et M. MARCEL GAUDENAR, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation des organoaluminiques ou des organozinciques  $\alpha$ -non saturés du type allylique ou propargylique avec le borate de méthyle conduit aux esters boroniques attendus. Les allylboronates d'alcoyles ont été déjà préparés par divers auteurs au moyen d'autres méthodes; par contre, l'emploi des organométalliques propargyliques permet l'accès à une série entièrement nouvelle, les allénylboronates d'alcoyles, dont un terme,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{B}(\text{OBu})_2$ , est décrit.

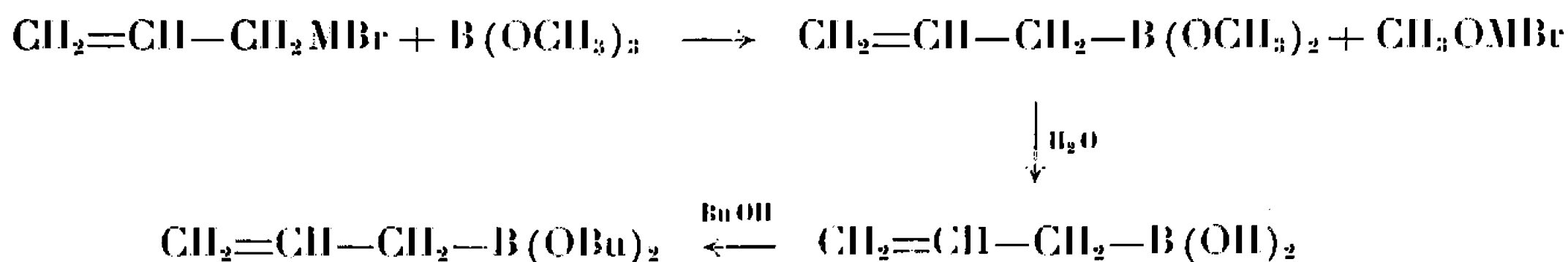
Les esters boroniques, éthyléniques ou acétyléniques, sont d'acquisition très récente : c'est ainsi qu'en série allylique le premier terme ne fut décrit qu'en 1958 (1); quant aux acétyléniques, il faut attendre 1963 (2) pour trouver dans la littérature les représentants du type  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{B}(\text{OR}')_2$ . De plus, à notre connaissance, aucun terme allénique ou propargylique n'est encore signalé.

Les alcoylboronates d'alcoyles se préparent au moyen de deux méthodes fondamentales : alcoylation d'un borate [(1), (3), (4)] ou estérification d'un borane [(1), (5)]. Dans les deux cas le mode opératoire procède par l'intermédiaire d'un organométallique, magnésien ou lithien.

Devant le développement récent des organoaluminiques et des organozinciques  $\alpha$ -non saturés, nous nous sommes demandés si ces organométalliques ne constitueraient pas une bonne voie d'accès aux boronates. Nos premiers essais ont été conduits à partir du bromure d'allyle.

Le zincique (ou l'aluminique) issu de ce bromure se condense normalement avec le borate de méthyle pour conduire à l'allylboronate de méthyle. Ce dernier est extrait sous forme d'ester butylique, plus stable, déjà obtenu avec un rendement de 46 % par Mikailov et Tutorskaya (1) au moyen de la synthèse organomagnésienne.

Nous pouvons schématiser ainsi l'enchaînement réactionnel, où M représente Zn ou  $\text{Al}_{2/3}$  :



Les meilleurs rendements sont de 45 % par synthèse organoaluminique et de 22 % par synthèse organozincique. Devant la simplicité de la méthode organoaluminique, tant dans la préparation du réactif que dans le procédé d'hydrolyse, nous nous sommes attachés à préciser l'importance des facteurs température et temps réactionnels au moment de la condensation.



**Nos résultats sont condensés dans les deux tableaux ci-dessous :**

**Temps réactionnel : 3 h.**

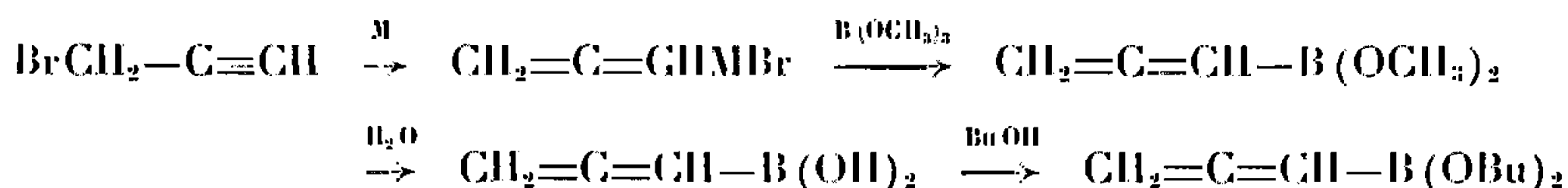
Température (°C).	Boronate %.	Borate récupéré %.
—60 . . . . .	0	70
—40 . . . . .	0	60
—10 (18 h) . . . . .	32	40
0 . . . . .	35	22
20 . . . . .	17	42

**Température : — 10°C.**

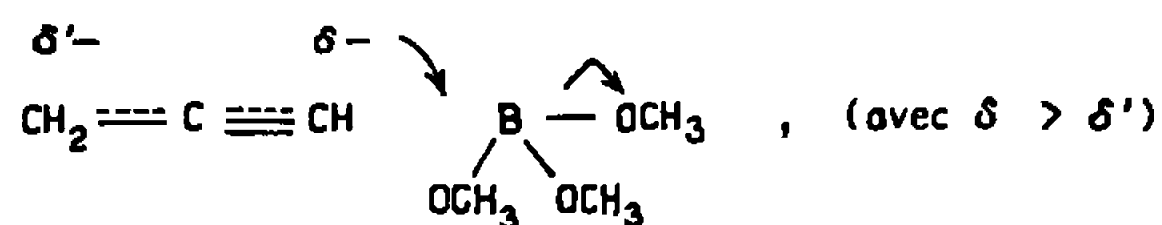
Nombre d'heures.	Borate %.	Borate récupéré %.
18.....	33	40
50.....	40	20
67.....	45	15

En aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence la formation de boronite  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{BOBu}$ . Nous avons vérifié, de plus, que le bromure d'allylaluminium est sans action sur l'allylboronate de butyle à  $-10^\circ$ .

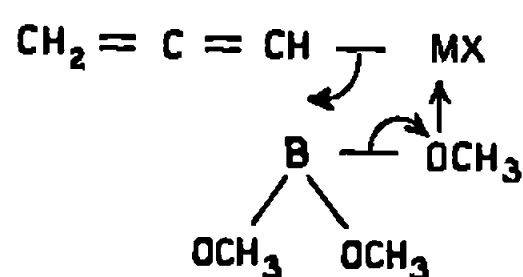
A partir d'un organométallique issu du bromure de propargyle  $\text{BrCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ , on pouvait s'attendre à la formation du propargylboronate  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{OBu})_2$  ou de l'allénylboronate  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{B}(\text{OBu})_2$ . Dans le cas de l'aluminique nous avons obtenu avec un rendement de 33 % l'isomère allénique souillé par une très petite quantité d'acétylénique. Si la préparation est conduite à partir du magnésien, seul l'isomère allénique est isolé, avec un rendement de 36 %. La suite des réactions peut être schématisée ainsi :



L'obtention à peu près exclusive de l'allénylboronate n'est pas surprenante; en effet, s'il s'agit d'un  $\text{SN}_2$  classique, l'attaque sur le bore doit



se faire par le carbone n° 3, l'empêchement stérique ne jouant pas. On peut d'autre part envisager un transfert électronique circulaire à quatre centres :





seul le transfert à six centres devant conduire à un retournement de structure. Il est donc évident que d'autres exemples doivent être traités avant que le mécanisme puisse être précisé.

L'allénylboronate de butyle est à notre connaissance le premier terme décrit dans cette série.

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{B} \begin{cases} \text{OBu} \\ \text{OBu} \end{cases}$	$\bar{E}_{11} 103^{\circ}$	
	$d_4^{21^{\circ}} 0,861$	
	$n_D^{21^{\circ}} 1,440$	
	$\nu (\text{C}=\text{C}=\text{C}) \text{ vers } 1935 \text{ cm}^{-1}$	
	Analyse (%).	
	Th.	Tr.
C .....	67,35	66,97
H .....	10,71	10,68

*En conclusion* les allénylboronates d'alcoyles paraissent être d'un accès assez facile et nous nous proposons d'étudier systématiquement les possibilités de la synthèse que nous venons de proposer.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) B. M. MIKHAILOV et coll., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 123, 1958, p. 479.

(<sup>2</sup>) D. S. MATTESON, K. PEACOCK, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 369.

(<sup>3</sup>) S. J. GROSZOS, *C. A.*, 54, 1959, p. 298.

(<sup>4</sup>) B. M. MIKHAILOV et coll., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 151, 1963, p. 577.

(<sup>5</sup>) A. V. TOPCHIEV et coll., *Tr. Inst. Nefti Akad. Nauk S. S. S. R.*, 14, 1958, p. 479.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse organométallique, Bâtiment F, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



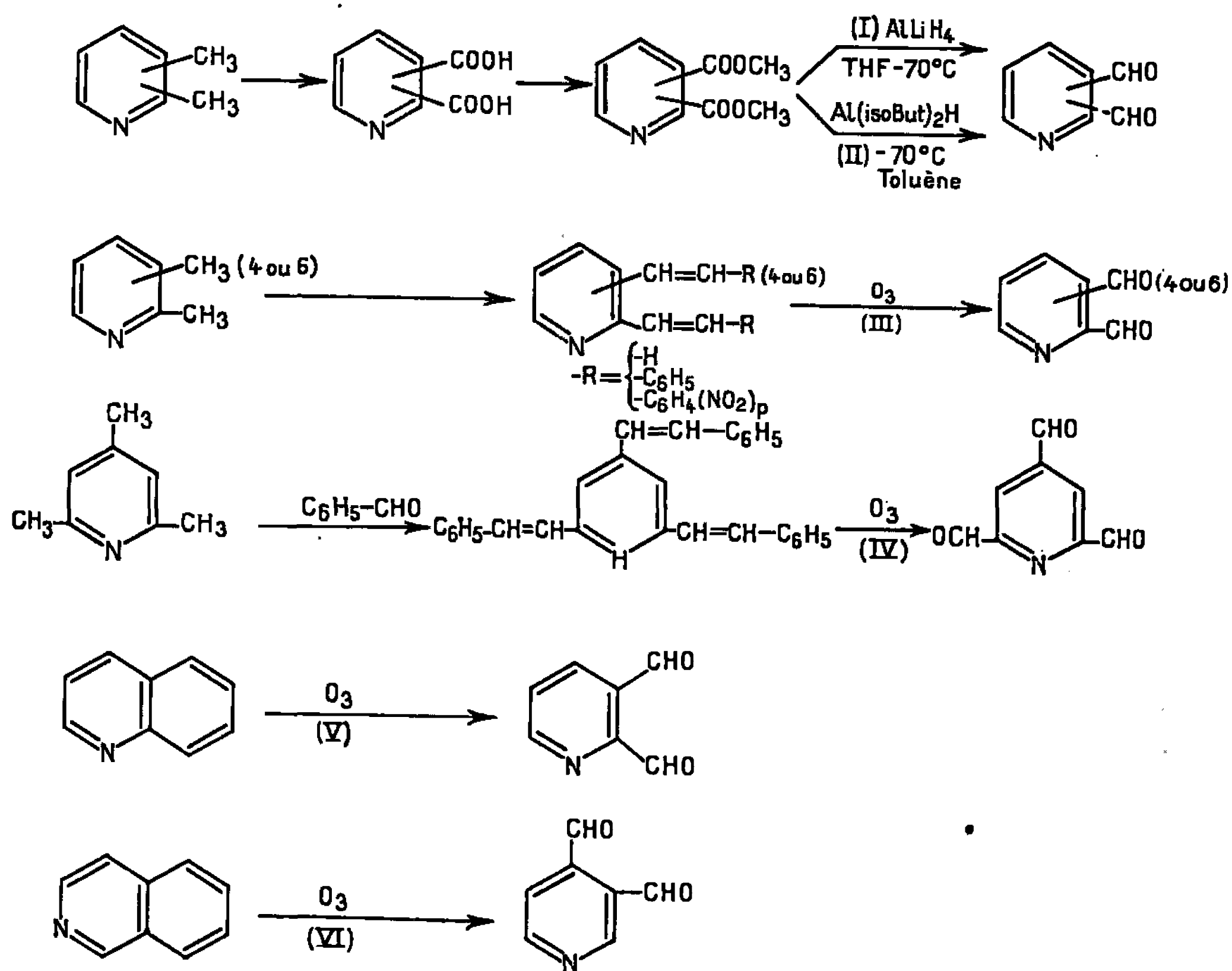
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les polyaldéhydes de la pyridine*. Note (\*) de MM. GUY QUEGUINER et PAUL PASTOUR, présentée par M. Georges Champetier.

On a préparé les diformyl-2.3; -2.5; -2.4; -2.6; -3.4 et -3.5 pyridines, la triformyl-2.4.6 pyridine et un certain nombre de leurs dérivés. On a pu obtenir, à partir des diformyl-2.3 et -3.4 pyridines les pyrido [2.3-*d*] et [3.4-*d*] pyridazines.

Les di et triformylpyridines ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(<sup>1</sup>) à (<sup>7</sup>)]. Jusqu'ici, seule la diformyl-2.6 pyridine avait été préparée avec de bons rendements par Mathes et Sauermilch (<sup>1</sup>); la diformyl-2.4 pyridine a été aperçue par les mêmes auteurs puis préparée et décrite par nous (<sup>6</sup>).

Nous avons isolé toutes les diformylpyridines ainsi que la triformyl-2.4.6 pyridine.

Les réactions suivantes précisent les voies que nous avons choisies pour accéder à ces polyaldéhydes.



Nous allons indiquer les rendements auxquels nous sommes parvenus grâce à ces divers procédés en précisant pour chaque composé la ou les voies utilisées.



1. DIFORMYL-2.3 PYRIDINE. — Microcristaux incolores s'hydratant très rapidement, F 52-53°C après sublimation. On l'obtient avec un rendement de 60 % par la voie (II). Comme Wibaut (<sup>3</sup>) nous n'avons pas pu l'isoler en utilisant la voie (V).

*Analyse* :  $C_7H_5NO_2$ , calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 61,9; H 3,8; N 10,5.

Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux jaunes; F 265°C.

2. DIFORMYL-2.4 PYRIDINE. — Nous avons déjà décrit ce dialdéhyde (<sup>4</sup>); nous avons sensiblement amélioré le rendement de sa synthèse (60 %) en empruntant la voie (II). Il est à noter que nous l'avons également préparé par ozonolyse de la distyryl-2.4 pyridine; mais en ce cas le rendement n'est que de 10 %.

3. DIFORMYL-2.5 PYRIDINE. — Cristaux incolores obtenus par la voie (II) avec un rendement de 50 %. F 65°C.

*Analyse* :  $C_7H_5NO_2$ , calculé %, C 62,22; H 3,75; N 10,37; trouvé %, C 62,3; H 3,9; N 10,2.

Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges; F 335°C. Dioxime : cristaux incolores; F 233°C.

4. DIFORMYL-2.6 PYRIDINE. — Pour la préparer, Mathes et Sauermilch (<sup>1</sup>) ont oxydé la lutidine-2.6. Nous l'avons obtenue avec des rendements de 10, 30 et 60 % par ozonolyse des bis-vinyl-2.6, bis-styryl-2.6 et bis-paranitrostyryl-2.6 pyridines. F 124°C.

5. DIFORMYL-3.4 PYRIDINE. — Nous l'avons préparée *in situ* par ozonolyse de l'isoquinoléine et caractérisée dans le mélange réactionnel par sa bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone. Toutefois, nous avons pu en isoler de petites quantités par la voie (I). Cristaux incolores fondant à 57°C.

*Analyse* :  $C_7H_5NO_2$ , calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 61,9; H 4,0; N 10,3.

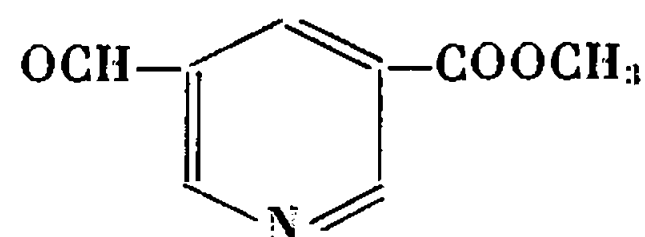
Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux jaunes; F 279°C.

6. DIFORMYL-3.5 PYRIDINE. — Obtenu avec un rendement de 11 % par la voie (I) ce dialdéhyde se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 95°C.

*Analyse* :  $C_7H_5NO_2$ , calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 62,2; H 3,8; N 10,2.

Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges; F 324°C. Dioxime : cristaux incolores; F 250°C.

Il est à noter qu'avec le dialdéhyde on isole aussi par ce procédé la formyl-5 pyridine carboxylate de méthyle-3 :



Ce composé, préparé avec un rendement de 21 % est incolore et fond à 101°C.



*Analyse* :  $C_8H_7NO_3$ , calculé %, C 58,18; H 4,24; N 8,48; trouvé %, C 58,0; H 4,5; N 8,6.

7. TRIFORMYL-2.4.6 PYRIDINE. — Ce trialdéhyde est préparé avec un rendement de 20 % par ozonolyse de la tristyryl-2.4.6 pyridine.

Cristaux incolores fondant à 104°C.

*Analyse* :  $C_8H_5NO_3$ , calculé %, C 58,90; H 3,09; N 8,59; trouvé %, C 59,0; H 3,2; N 8,3.

*Trioxime* : cristaux incolores; F 230°C.

*Analyse* :  $C_8H_8N_4O_3$ , calculé %, C 46,15; H 3,84; N 26,42; trouvé %, C 46,3; H 3,9; N 26,6.

Les trois fonctions se condensent avec l'aniline et l'on obtient ainsi la triphényliminométhyl-2.4.6 pyridine. Cristaux jaunes; F 205°C.

*Analyse* :  $C_{26}H_{20}N_4$ , calculé %, C 80,39; H 5,19; N 14,42; trouvé %, C 80,4; H 5,3; N 14,1.

Les spectres infrarouges des di et triformylpyridines sont très voisins comme l'indique le tableau suivant :

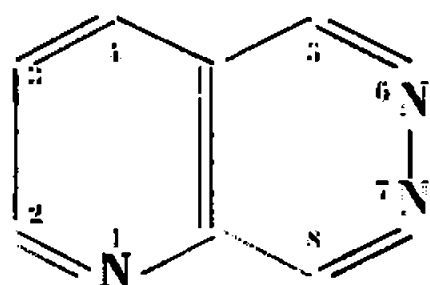
TABLEAU I.

	Bandes caractéristiques ( $\mu$ ).						
	-2.3.	-2.4.	-2.5.	-2.6.	-3.4.	-3.5.	-2.4.6.
C=O (1 <sup>er</sup> harmonique).....	—	2,98	—	2,96	—	2,99	2,96
C—H (aromatique).....	{ 3,27	3,26	3,31	3,25	3,28	3,29	3,28
	{ 3,30	3,28	—	3,31	—	—	3,34
C—H (aldéhyde).....	3,52	3,495	3,50	3,50	3,52	3,485	3,495
C=O.....	{ 5,83	5,86	5,82	5,82	5,84	5,89	5,83
	{ 5,86	5,91	5,92	5,91	5,86	5,93	5,87
	{ 5,89	—	—	—	5,88	—	—
C=C/C=N.....	{ 6,31	6,29	6,31	6,32	6,26	6,29	6,28
	{ —	—	—	—	6,30	—	—
	{ 6,37	6,44	6,40	6,41	6,39	6,37	6,44
	{ —	—	—	—	6,41	—	—

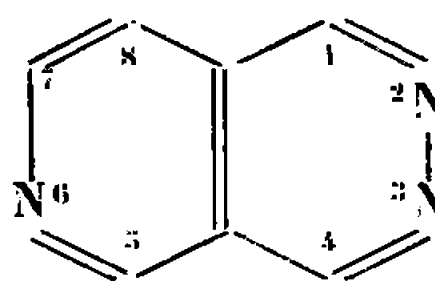
Les spectres de résonance magnétique nucléaire mettent en évidence les différents protons de ces polyaldéhydes. Nous donnons ci-dessous les positions de leurs signaux ainsi que les constantes de couplages.

Les constantes de couplage ont été comparées à celles données par W. Bruegel (\*) qui a étudié de nombreux dérivés substitués de la pyridine. L'étude de la conformation de ces aldéhydes est en cours.

Les diformyl-2.3 et -3.4 pyridines condensées avec l'hydrazine donnent les pyrido-[2.3-*d*] et [3.4-*d*] pyridazines :



(A) Incolore, F 152°C  
Picrate, F 198°C (déc.)



(B) Incolore, F 174°C  
Picrate, F 166°C (déc.)



TABLEAU II.

Aldéhydes.	Protons aldéhydiques.					Protons aromatiques.				
	2.	3.	4.	5.	6.	2.	3.	4.	5.	6.
-2.3 . . . . .	10,2	10,8 J = 0,8	—	—	—	—	—	8,25 J <sub>46</sub> = 1,8 J <sub>15</sub> = 8	7,6 J <sub>54</sub> = 8	8,9 J <sub>64</sub> = 1,8
									J <sub>56</sub> = 5 J = 0,8	J <sub>65</sub> = 5
-2.4 . . . . .	10,15	—	10,21	—	—	—	8,33 J <sub>35</sub> = 1,5 J <sub>36</sub> = 0,5	—	7,98 J <sub>56</sub> = 5 J <sub>53</sub> = 1,5	9,06 J <sub>65</sub> = 5
-2.5 . . . . .	10,16 J <sub>1</sub> = 0,8 J <sub>2</sub> = 0,4	—	—	10,28	—	—	8,11 J <sub>34</sub> = 8 J <sub>36</sub> = 0,9 J <sub>2</sub> = 0,4	8,41 J <sub>43</sub> = 8 J <sub>46</sub> = 1,9 J <sub>1</sub> = 0,8	—	9,26 J <sub>64</sub> = 1,9 J <sub>63</sub> = 0,9
-2.6 . . . . .	10,16	—	—	—	10,16	—	8,16	8,16	8,16	—
-3.4 . . . . .	—	10,6	10,45	—	—	9,2	—	—	7,75 J <sub>56</sub> = 5	9 J <sub>65</sub> = 5
-3.5 . . . . .	—	10,25	—	10,25	—	9,31 J <sub>21</sub> = 2,25	—	8,63 J <sub>42</sub> = 2,25	—	9,31
-2.4.6 . . . . .	10,3	—	10,3	—	10,3	—	8,6	—	8,6	—

A notre connaissance, ces composés n'ont pas encore été décrits bien qu'un assez grand nombre de leurs dérivés soient connus.

Leurs spectres de R. M. N. sont particulièrement caractéristiques.

Pour la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine les différents protons se trouvent dans le spectre à : H<sub>5</sub>, 9,71 p.p.m.; H<sub>8</sub>, 9,63; H<sub>2</sub>, 9,31; H<sub>4</sub>, 8,40; H<sub>3</sub>, 7,88.

Pour la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine : H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub>, 9,66.10<sup>-6</sup>; H<sub>1</sub>, 9,50; H<sub>7</sub>, 9,06; H<sub>8</sub>, 7,81.

*Analyse :*

(A) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, calculé %, C 64,12; H 3,82; N 32,06; trouvé %, C 64,2; H 4,1; N 31,9.

(B) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, calculé %, C 64,12; H 3,82; N 32,06; trouvé %, C 64,2; H 4,1; N 31,8.

Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs. Nous devons les spectres de R.M.N. à M<sup>me</sup> Salaün.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(1) W. MATHES et W. SAUERMILCH, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1276.

(2) F. WEYGAND, *Angew. Chem.*, 1955, 67, p. 357.

(3) J. P. WIBAUT et H. BOER, *Trav. Chim. Pays-Bas*, 74, 1955, p. 241.

(4) J. SUPNIEWSKI, T. BANY et J. KAUPINSKA, *Bull. Acad. Polon. Se.*, classe 11, 3, 1953.

(5) W. RIED et G. NEIDHART, *Ann.*, 666, 1963, p. 148.

(6) G. QUEGUINER et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5903.

(7) FR. E. CISLAK (to Reilly Tar and Chemical Corp.) U. S. 3; 160, 633.

(8) W. BRUEGEL, *Z. Electroch.*, 66, 1962, p. 159-177.

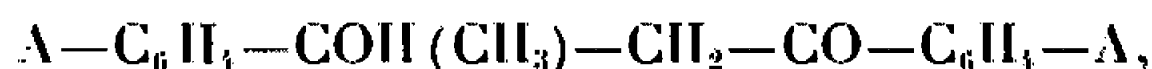
(Institut National Supérieur de Chimie industrielle  
et Faculté des Sciences de Rouen,  
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)



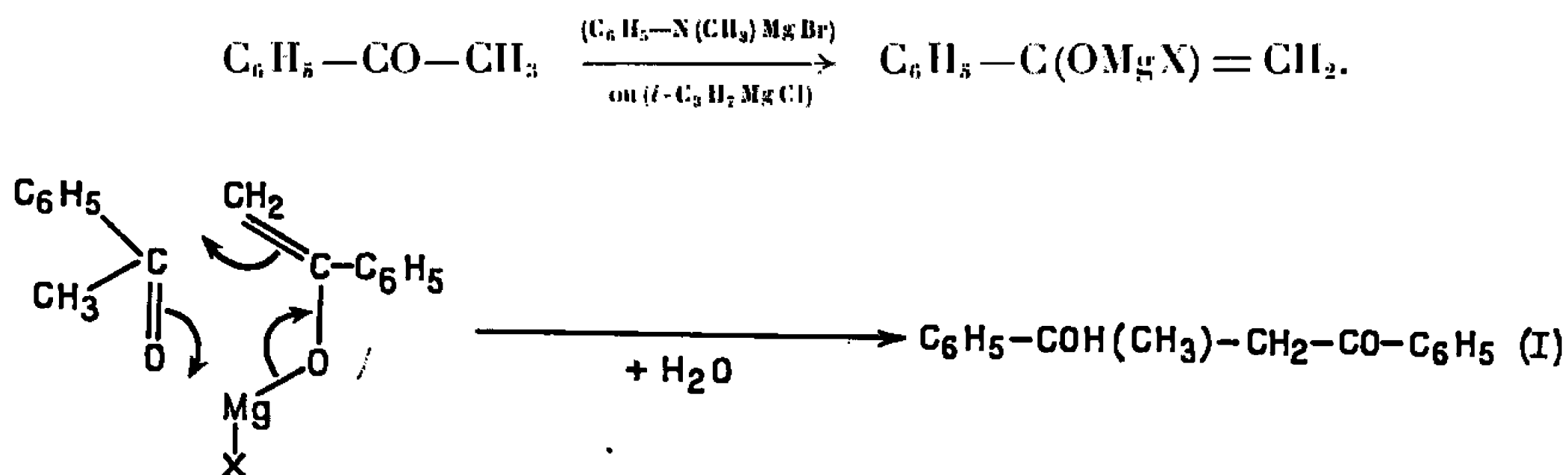
CHIMIE ORGANIQUE. — *Essais de condensation duplicatrice de quelques acétophénonnes parasubstituées.* Note (\*) de Mme YVETTE MARONI-BARNAUD, MM. PIERRE MARONI et ANDRÉ MONTALLA, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$  sur des cétones  $\text{A}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$  dépend à la fois des conditions opératoires et de la nature de A. Lorsque  $\text{A} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  ou  $\text{OCH}_3$  il est possible, moyennant certaines précautions, d'obtenir les  $\beta$ -cétoles de duplication :  $\text{A}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}$ . Par contre avec  $\text{A} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , bien que l'énolisation reste prépondérante, aucun produit de condensation n'a été isolé. Enfin pour  $\text{A} = \text{Cl}$ , on aboutit à un composé en  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$ , correspondant à la déshydratation du cétole, mais dont la structure exacte n'a pu être encore établie.

Une étude physicochimique en cours au laboratoire nécessitant l'examen de molécules  $\beta$ -hydroxycarbonylées de la forme



nous avons cherché à réaliser la synthèse de tels composés dont un seul à notre connaissance est décrit dans la littérature : la diphenyl-1.3 butanol-3 one-1 (I). Sa préparation a été réalisée par duplication de l'acétophénone, soit au moyen du dérivé bromomagnésien de la méthylaniline [J. Colonge (<sup>1</sup>)] soit par le chlorure d'isopropylmagnésium [J. E. Dubois (<sup>2</sup>)]. Dans les deux cas, le réactif de Grignard  $\alpha$ -ramifié provoque l'ionisation de la cétone, puis l'énolate halogénomagnésien intermédiaire se fixe sur le carbonyle d'une molécule de cétone en excès vraisemblablement par un processus de transfert circulaire à six centres (<sup>3</sup>) :



La méthode paraît *a priori* applicable à la duplication d'acétophénonnes parasubstituées. Pourtant Landrum, Lester et coll. [(<sup>4</sup>) à (<sup>7</sup>)] étudiant l'action de divers réactifs de Grignard  $\text{RMgX}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  et  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{X} = \text{Br}$  ou  $\text{Cl}$ ) sur les mêmes types de cétones n'isolent jamais de produits de duplication et n'observent que les trois réactions classiques des composés organomagnésiens sur les carbonyles, c'est-à-dire : l'*addition* qui est le phénomène principal et conduit à un alcool tertiaire, la *réduction* en alcool secondaire et l'*énolisation* régénérant la cétone initiale après



hydrolyse. Avec le couple «  $C_6H_5-CO-CH_3 + i-C_3H_7MgBr$  » les pourcentages observés pour les trois réactions précédentes sont respectivement de 74, 2 et 24 %.

Ces résultats peuvent paraître en contradiction avec ceux de J. E. Dubois relatifs à la duplication de l'acétophénone (<sup>2</sup>). Mais les auteurs américains ont adopté des conditions expérimentales défavorables à la cétolisation. De plus, distillant systématiquement les condensats liquides, ils ont pu provoquer des scissions des molécules hydroxycarbonylées aromatiques dont on connaît la grande sensibilité à la chaleur et la vitesse de coupure élevée.

C'est pourquoi nous avons repris l'étude de ces réactions avec  $i-C_3H_7MgCl$  comme agent condensant, en utilisant les rapports et les concentrations qui paraissaient les plus favorables à la duplication cétole et en évitant toute élévation importante de température aux divers stades des manipulations. Des expériences comparatives ont été réalisées jusqu'à maintenant avec cinq cétones  $A-C_6H_5-CO-CH_3$  ( $A = H, CH_3, i-C_3H_7, OCH_3$  et  $Cl$ ).

### 1. MODE OPÉRATOIRE :

Une mole de  $i-C_3H_7MgCl$  en solution étherée (2,5 moles/l) est introduite lentement, sous vigoureuse agitation, dans 2 moles de cétone, dissoutes dans leur poids d'éther. Le ballon est refroidi dans l'eau glacée pour freiner la vive réaction exothermique qui se produit. Les gaz dégagés, après piègeage des vapeurs d'éther, passent en premier lieu dans un barboteur contenant une solution titrée de  $Br_2$  dans  $CCl_4$  destinée à fixer le propène éventuellement formé, en second lieu dans un compteur d'expérience qui permet d'évaluer le dégagement de propane. A la fin de l'introduction on poursuit l'agitation durant une demi-heure à température ambiante puis on procède sans délai à l'hydrolyse par  $HCl$  dilué glacé. Après neutralisation rigoureuse et séchage des extraits étherés le solvant est éliminé à froid sous vide. Avec la *p*-méthyl et la *p*-méthoxyacétophénone une abondante précipitation de cristaux blancs a lieu immédiatement. Dans les autres cas, on obtient des condensats liquides, plus ou moins sirupeux, qui sont maintenus dans la glace jusqu'à ce que des cristallisations éventuelles s'amorcent. Lorsque celles-ci paraissent terminées, ce qui peut exiger plusieurs semaines, les résidus sont soumis à une analyse chromatographique en phase gazeuse (Appareil AEROGRAPH A-90-P, colonne à phase stationnaire de silicone SE-30, gaz vecteur : hélium) et à des distillations. La composition de chaque fraction séparée est à nouveau établie chromatographiquement par comparaison avec les cétones de départ et les alcools correspondants.

2. RÉSULTATS. — Deux observations principales se dégagent de l'ensemble de notre étude :

1° Dans les conditions opératoires adoptées, l'importance relative des trois réactions primaires ayant pour siège le carbonyle n'est plus du tout celle observée par Landrum et Lester (<sup>6</sup>) :

— la *réduction*, évaluée d'après la quantité de  $Br_2$  absorbée dans le barboteur, est pratiquement nulle ou, en tous cas, inférieure à 2 %;

— l'*addition* a lieu mais ne représente pas le phénomène principal. Les pourcentages d'alcools tertiaires, calculés par rapport à la quantité



initiale de  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$  d'après les aires des pics chromatographiques, figurent dans le tableau I;

— l'énolisation évaluée d'après le volume de propane dégagé, constitue de beaucoup la réaction primaire la plus importante (65 à 95 % suivant les cétones).

Ces résultats mettent une nouvelle fois en évidence l'importance primordiale des facteurs expérimentaux (concentrations, sens d'introduction, rapport des réactifs, etc.) sur l'orientation des condensations d'un même réactif de Grignard sur un même composé carbonylé dans un solvant donné [(<sup>\*</sup>), (<sup>°</sup>)].

2° Comme nous l'avions espéré, les produits de duplication se forment, sauf avec la  $p$ -isopropylacétophénone dont le degré d'énolisation est élevé (80 %) mais pour laquelle nous n'avons réussi à isoler ni le  $\beta$ -cétol ni ses produits de déshydratation. Dans les autres cas, les rendements en composés de duplication ont été déterminés d'après les poids de corps cristallisés purs que nous avons séparés (tableau I).

Ces rendements sont sans aucun doute inférieurs à la quantité réelle de produits de duplication formés : une partie de ceux-ci demeure en solution dans les résidus liquides mais nous n'avons pu réussir à les doser car toute tentative de distillation ou d'analyse chromatographique provoque une scission en 2 moles de cétone qui viennent s'ajouter à celles provenant de l'hydrolyse de l'énolate non transformé.

TABLEAU I.

Rdt % ( <sup>*</sup> ).	A.				
	H.	CH <sub>3</sub> .	OCH <sub>3</sub> .	$i\text{-C}_3\text{H}_7$ .	Cl.
Alcool tertiaire.....	20	10	2	16	19
$\beta$ -cétol.....	26 (I)	26 (II)	52 (III)	—	—
Composé C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> OCl <sub>2</sub> ...	—	—	—	—	10 (IV)

(<sup>\*</sup>) Par rapport à la quantité initiale de  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ .

### 3. STRUCTURE ET CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS DE DUPLICATION. —

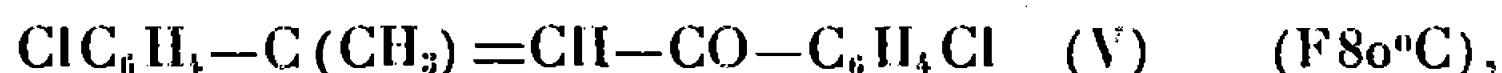
a. L'acétophénone et ses homologues méthylé et méthoxylé conduisent aux  $\beta$ -cétols désirés (I), (II) et (III) (tableau II). A notre connaissance, les deux derniers n'avaient pas été décrits. Un examen détaillé des caractéristiques spectrales ultraviolette, infrarouge et R. M. N. de ces cétols fait l'objet d'une autre Communication (<sup>10</sup>).

TABLEAU II.

A.....	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Cétol.....	(I)	(II)	(III)
F (°C).....	63-64	76-77	93-94
M.....	240,3	268,3	300,3
C % {	trouvé.....	79,96	80,17
	calculé.....	79,97	80,56
H % {	trouvé.....	6,72	7,56
	calculé.....	6,71	7,51



b. La *p*-chloroacétophénone fournit directement un composé de formule brute  $C_{16}H_{12}OCl_2$  (IV) : aiguilles jaune pâle; F 130-131°C;  $M = 291,2$ ; C %, calculé 65,99, trouvé 66,21; H %, calculé 4,15, trouvé 4,08; Cl %, calculé 24,35, trouvé 24,24. Ces nombres s'accordent avec un produit de déshydratation du  $\beta$ -cétol attendu, diverses constatations laissant d'ailleurs supposer que ce dernier s'est formé en petite quantité au cours de la condensation mais qu'il nous a été impossible de l'isoler. Toutefois, le point de fusion observé (F 130°C) est différent de celui indiqué récemment par Carrie et Rochard <sup>(11)</sup> pour la *trans*- $\alpha$ -énone



préparée suivant la méthode de Guthrie et Rabjohn <sup>(12)</sup>, et dont nous avons également réalisé la synthèse. D'autre part, l'examen des spectres ultraviolets de (IV) et (V) avant et après isomérisation photochimique, a confirmé la structure du produit isolé par Carrie et Rochard tout en montrant que le composé (IV) ne peut être l'isomère *cis* correspondant. Les essais de détermination structurale de (IV) par diverses méthodes spectroscopiques et chimiques sont actuellement en cours.

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(1) J. COLONGE, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1414.

(2) J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 272.

(3) M. S. KARASCH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall, New York, 1954.

(4) M. J. CRAFT, B. F. LANDRUM, E. C. SURATT et C. T. LESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4462.

(5) B. F. LANDRUM et C. T. LESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4954.

(6) B. F. LANDRUM et C. T. LESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5797.

(7) G. A. ROPP, R. W. KENNEDY, B. F. LANDRUM et C. T. LESTER, *J. Org. chem.*, 23, 1958, p. 1557.

(8) R. HAMELIN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1766; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 915.

(9) Y. MARONI-BARNAUD et G. GILARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 131 et 136.

(10) P. MARONI, Y. MARONI-BARNAUD et A. MONTALLA, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, (à paraître).

(11) R. CARRIE et J. C. ROCHARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2849.

(12) J. L. GUTHRIE et N. RABJOHN, *J. Org. chem.*, 22, 1957, p. 176.

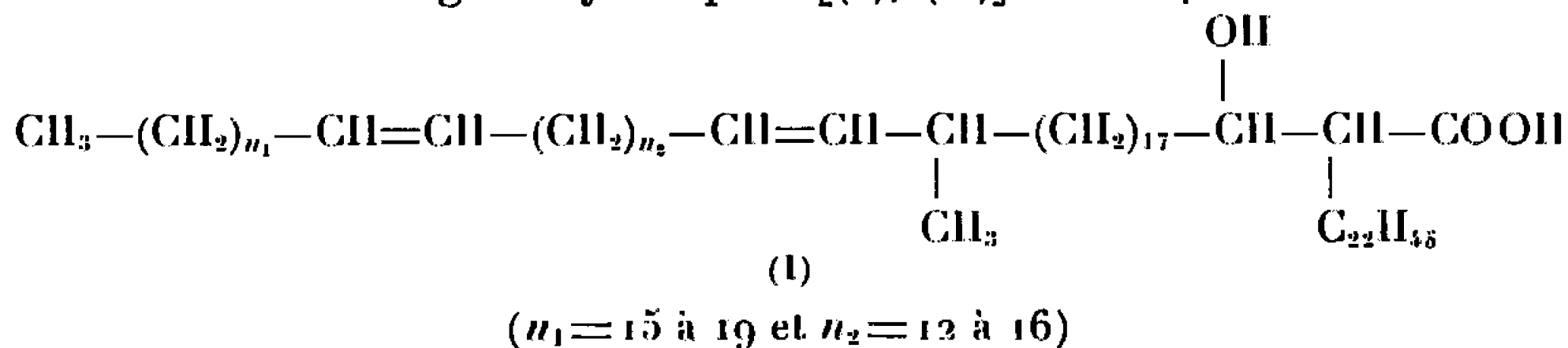
(Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique,  
Faculté des Sciences,  
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)



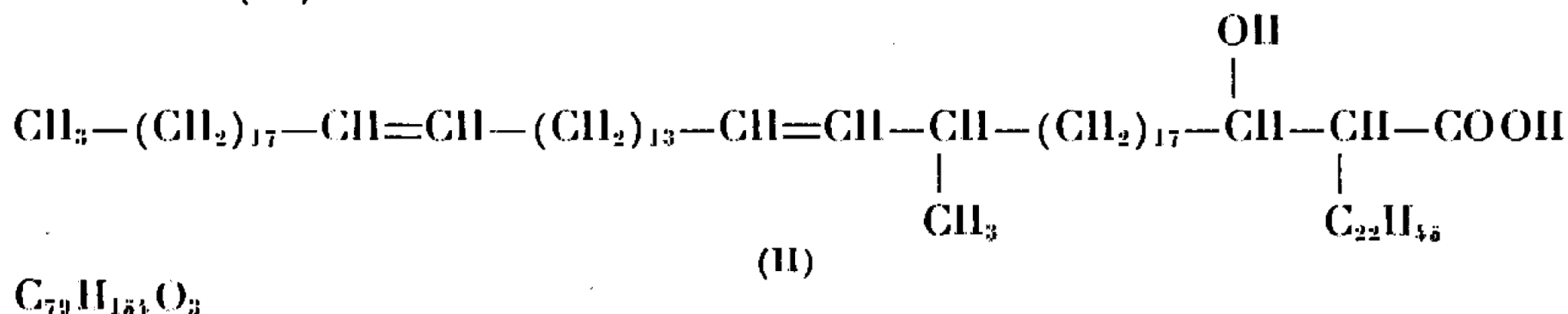
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure des précurseurs éventuels des acides  $\alpha$ -smegmamycoliques*. Note (\*) de M. ABOL-HASSAN ETEMADI, Mmes FRANÇOISE PINTE et JUDITH MARKOVITS, transmise par M. Jean Roche.

Isolement, à partir de *Mycobacterium smegmatis*, d'un mélange d'acides homologues, à nombre pair d'atomes de carbone, non méthylés, à deux doubles liaisons, dont le représentant principal est l'acide  $C_{78}H_{152}O_3$  (VIII) pouvant être le précurseur de l'acide  $\alpha$ -smegmamycolique (II).

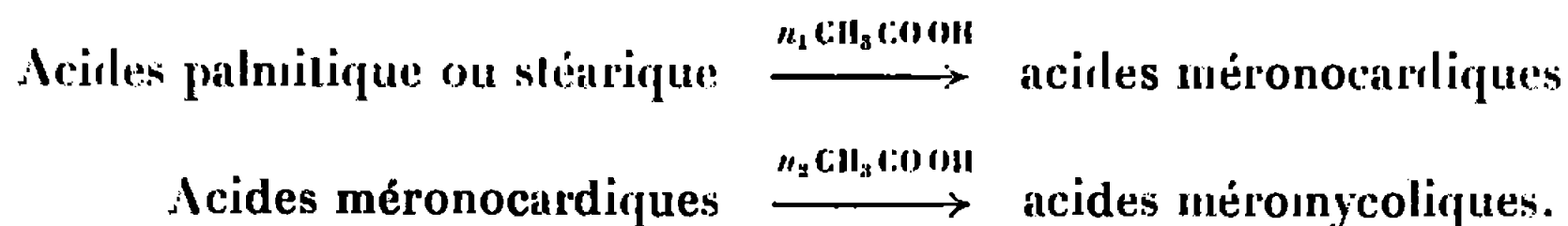
Des études précédentes ont conduit à proposer la structure générale (I) pour les acides  $\alpha$ -smegmamycoliques [(<sup>1</sup>), (<sup>2''</sup>)] :



et pour le représentant quantitativement dominant dans le mélange, la structure (II) a été avancée :



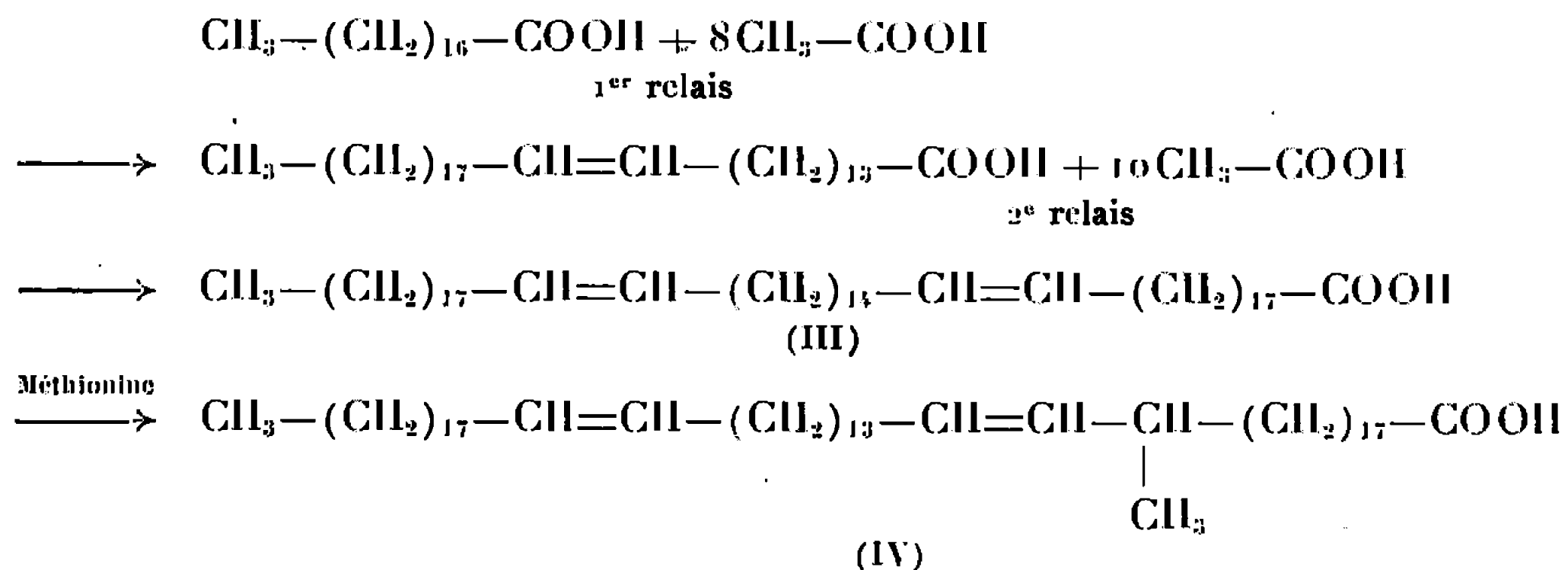
En nous basant sur des considérations phylogénétiques, nous avons proposé que les longues chaînes hydrocarbonées des fragments méromycoliques des acides mycoliques soient synthétisées par relais et nous avons schématisé la biogenèse de ces fragments de la manière suivante [(<sup>2''</sup>), (<sup>2''</sup>)] :



Ce schéma fait abstraction de l'emplacement des doubles liaisons, des ramifications méthyles et des cycles propaniques des acides  $\alpha$ -mycoliques. Mais on voit que les précurseurs sur lesquels se fixent le ou les groupements méthyles, le ou les méthylènes sont à nombre pair d'atomes de carbone. Récemment, à la suite d'études biogénétiques basées sur l'incorporation de l'acide palmitique (<sup>3</sup>) et de l'acide stéarique dans les acides mycoliques, nous avons proposé que les deux doubles liaisons des acides mycoliques soient introduites dans les fragments méromycoliques en



deux étapes et pour le précurseur de l'acide  $\alpha$ -smegmaméromycolique le plus abondant (IV), nous avons proposé une voie de biogenèse et la structure (III) <sup>(1)</sup> :



Il nous a alors paru intéressant d'essayer de purifier les mycolates de méthyle ne comportant pas de groupement méthyle latéral. Nous avons choisi la technique de la formation de complexe d'argent et avons séparé ainsi non pas deux, mais trois zones sur les plaques de gel de silice imprégnées. Les produits correspondants représentent par ordre de  $R_f$  décroissant : 1<sup>o</sup> 13 %; 2<sup>o</sup> 50 % et 3<sup>o</sup> 37 % du produit de départ.

L'objet de cette Note est de proposer une structure pour les composés de la zone 3 :

Ces composés ont les propriétés suivantes : F 51-55°;  $[\alpha]_D + 20,3$ .

Leur analyse est en accord avec la formule  $\text{C}_{79}\text{H}_{134}\text{O}_3$  (calculé %, C 82,43; H 13,39; trouvé %, C 82,00; H 13,69).

*Leur spectre infrarouge* présente, dans la région d'absorption des OH et des carbonyles les bandes caractéristiques des mycolates de méthyle <sup>(2)</sup>.

*Leur spectre de R. M. N.* montre l'absence de groupement méthyle latéral.

*Leur spectre de masse* montre les pics moléculaires des aldéhydes méromycoliques à nombre pair d'atomes de carbone à  $m/e = 740, 768$  et  $796$ , soit  $\text{C}_{32}\text{H}_{100}\text{O}$ ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{104}\text{O}$  et  $\text{C}_{36}\text{H}_{108}\text{O}$ , le pic le plus important est à  $m/e 768$ , des pics à  $M - 18$  existent pour ces aldéhydes mais ils sont de faible intensité. Par ailleurs, les pics d'aldéhydes à nombre impair d'atomes de carbone sont également de faible importance.

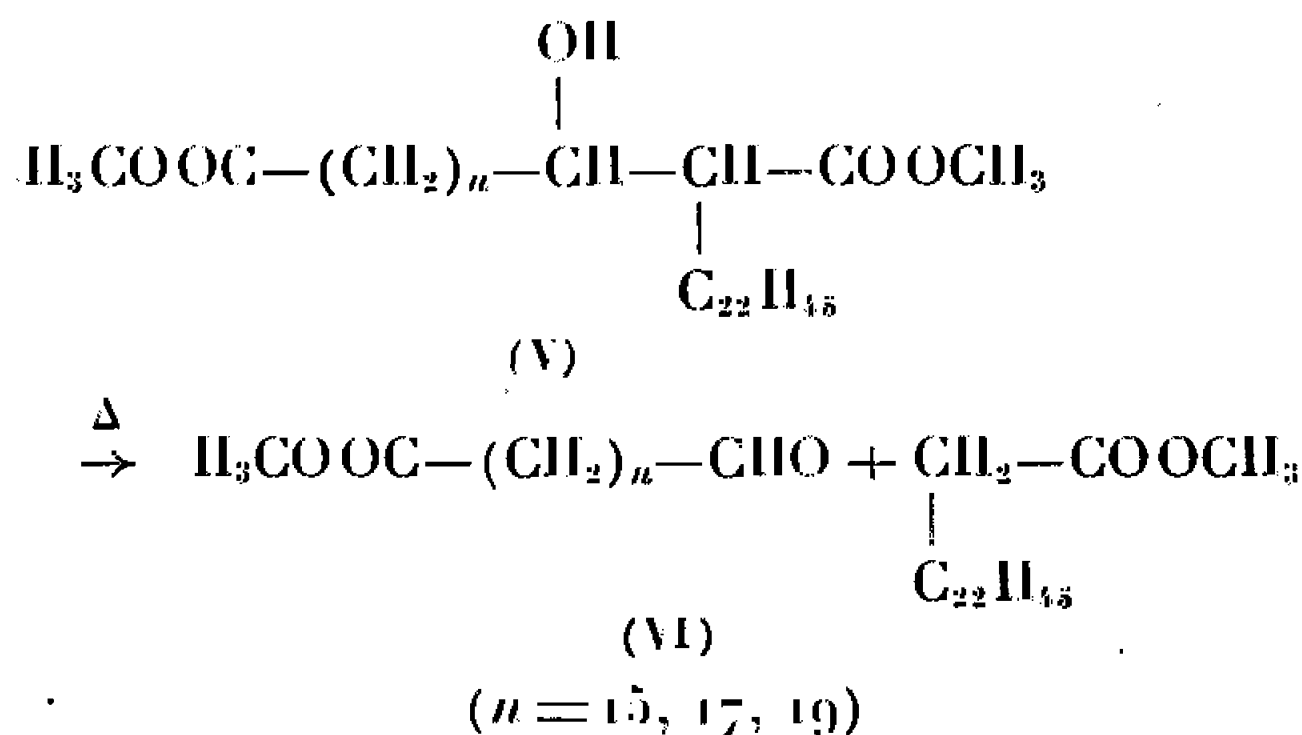
On observe aussi les pics du tétracosanoate de méthyle; le mécanisme de la formation des pics de cet ester et des aldéhydes méromycoliques est discuté, par ailleurs <sup>(3)</sup>. Les acides mycoliques dominants du mélange ont donc les formules brutes  $\text{C}_{76}\text{H}_{138}\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{78}\text{H}_{142}\text{O}_3$  et  $\text{C}_{80}\text{H}_{146}\text{O}_3$ . Ces acides sont soumis à la dégradation par ozonolyse oxydative, les produits obtenus sont traités par le diazométhane et sont alors étudiés par la technique que nous venons de mettre au point <sup>(4)</sup> : on sépare les monoesters, les diesters et les diesters hydroxylés par chromatographie sur plaque préparative et l'on étudie chaque fraction.



*Monoesters.* — Les monoesters sont chromatographiés en phase vapeur; on trouve principalement les pics de l'heptadécanoate de méthyle et du nonadécanoate de méthyle. De faibles pics d'esters à nombre pair d'atomes de carbone sont présents. Le pic du nonadécanoate de méthyle est le plus important.

*Diesters.* — La chromatographie en phase vapeur montre qu'il s'agit d'un mélange où dominant très nettement l'hexadécanedioate de méthyle et l'octadécanedioate de méthyle, le premier étant le constituant quantitativement le plus important.

*Diesters hydroxylés (V).* — L'analyse a été effectuée par chromatographie pyrolytique et la spectrométrie de masse. Après pyrolyse de ces composés, on soumet un échantillon de pyrolysât à la chromatographie en phase vapeur dans les conditions déjà décrites (7). Par ailleurs, on oxyde un autre



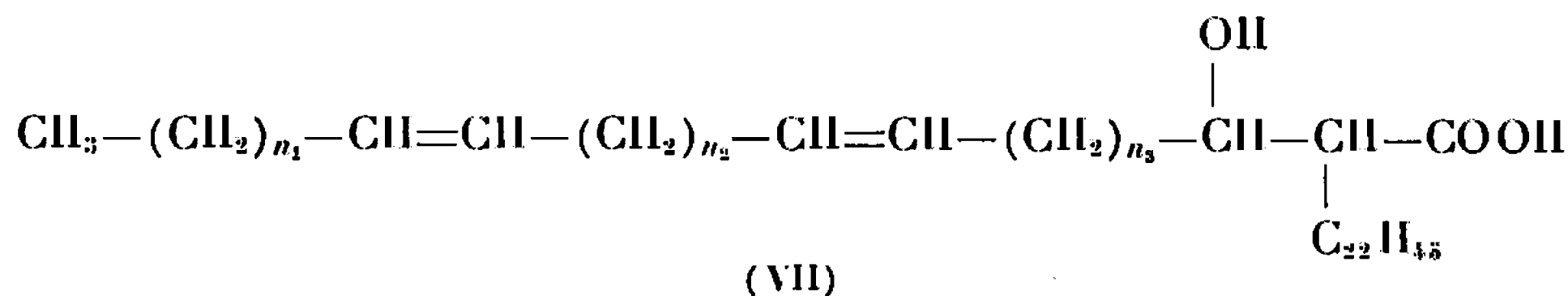
échantillon par  $\text{KMnO}_4$  (8) et, après estérification par le diazométhane des produits d'oxydation, on réexamine le mélange par la chromatographie en phase vapeur. De la comparaison des chromatogrammes, on déduit la structure des esters hydroxylés. Par une telle étude on trouve que le mélange d'esters hydroxyles a la structure (V) ( $n = 15, 17, 19$ ).

La spectrométrie de masse des diesters hydroxylés confirme la structure proposée. On observe les pics de l'ester de pyrolyse (tétracosanoate de méthyle), les pics à  $M+1$  des aldéhydes  $\omega$ -esters (VI) se trouvent à  $m/e = 299, 327$  et  $355$ , on observe les pics à  $m/e = M - 31 = 267, 295$  et  $323$  pour ces composés.

Dans la région des pics de masses les plus élevées, les pics les plus importants sont à  $m/e = M - 50 = M - (32 + 18)$  pour les diesters  $\beta$ -hydroxylés de départ, on observe, en effet, des pics à  $m/e = 630, 658$  et  $686$ .

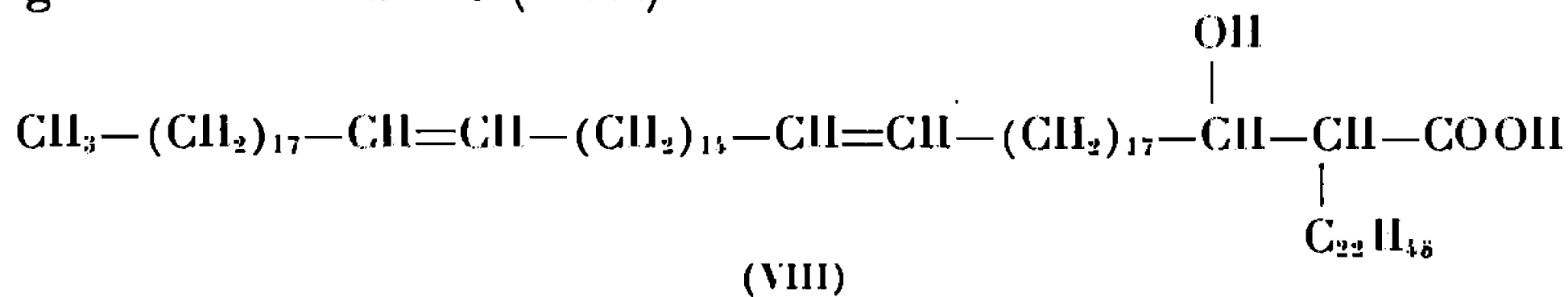
Le plus important de ces pics est à  $m/e = 658$ ; on en déduit les formules brutes des diesters hydroxylés  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_5$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_5$  et  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{O}_5$  et la structure (V) pour ces composés en découle, en conformité avec les résultats de la chromatographie pyrolytique. En tenant compte de l'analyse des mono- et des diesters, on accède à la structure (VII) des acides mycoliques de départ.



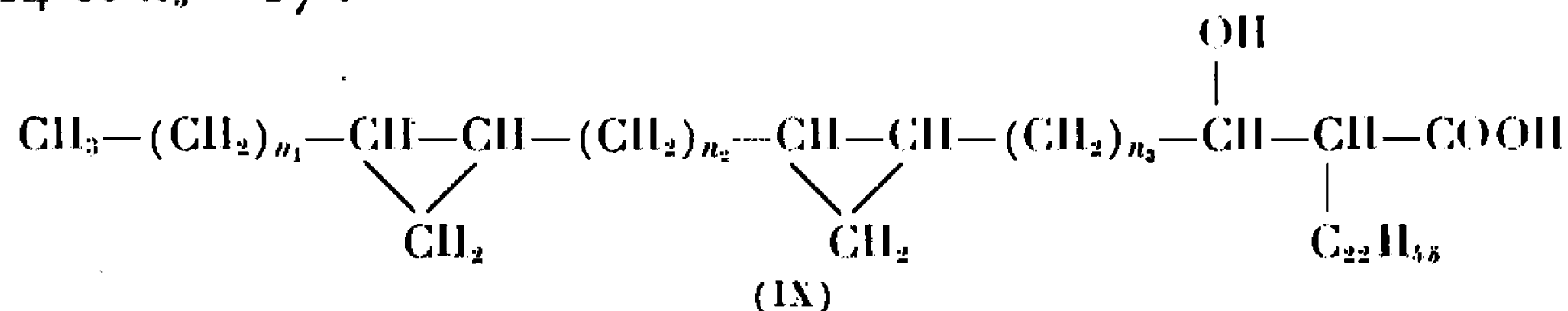


$$(n_1=15, 17; n_2=14, 16; n_3=15, 17, 19)$$

La structure du composé quantitativement le plus abondant dans ce mélange est la suivantes (VIII) :



On constate que l'acide méromycolique correspondant, de structure (III), est exactement celui que nous avons proposé précédemment <sup>(\*)</sup> comme étant le précurseur de l'acide méromycolique comportant un groupement méthyle (IV). Un acide de type (III) ou (VIII) devant servir pour la double méthylation dans la genèse du terme dominant des acides mycoliques de structure générale (IX), que nous avons isolés de *M. kansasii* et de *M. avium* [<sup>(\*)</sup>, (<sup>10</sup>)], on est en droit de postuler pour cet acide  $n_1=17$ ,  $n_2=14$  et  $n_3=17$  :



Plus généralement, d'ailleurs, on peut se demander si  $n_2$ , dans la formule (IX), qui est aussi valable pour des acides  $\alpha$ -mycoliques d'autres espèces de Mycobactéries <sup>(10)</sup>, ne devrait pas être pair et  $n_3$  impair et non l'inverse, comme nous l'avons proposé précédemment [<sup>(2a)</sup>, (<sup>8</sup>) à (<sup>10</sup>)], [<sup>(11)</sup> (<sup>12</sup>)]

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(1) A. H. ETEMADI, R. OKUDA et E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 868.

(2) a. A. H. ETEMADI, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1965; b. A. H. ETEMADI, *Colloque sur la chimiolaxinomie*, Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, 15 et 16 octobre 1965.

(3) J. KREMBEL et A. H. ETEMADI, *Bull. Soc. chim. biol.* (sous presse).

(4) A. H. ETEMADI et F. PINTE, *Comptes rendus*, 262, série D, 1966, p. 1151.

(5) A. H. ETEMADI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1537.

(6) G. KUNESCH, J. FERLUGA et A. H. ETEMADI (sous presse).

(7) A. H. ETEMADI, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1423.

(8) A. H. ETEMADI, A. M. MIQUEL, E. LEDERER et M. BARBER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3274.

(9) E. WALCZAK et A. H. ETEMADI, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2771.

(10) A. H. ETEMADI et E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2640.

(11) 90<sup>e</sup> Communication sur les constituants des Mycobactéries; 89<sup>e</sup> Commu., voir A. M. MIQUEL, B. C. DAS et A. H. ETEMADI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

(12) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-02-838.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. B. S.,  
Gif-sur-Yvette, Essonne.)



---

*ERRATUMS.*

---

(*Comptes rendus* du 20 décembre 1965.)

Note présentée le 8 décembre 1965, de MM. *Michel Kerfanto* et *Frédéric Venien*, Étude des produits de la condensation de la dinitro-2.4 phénylhydrazine avec le phénylglyoxal :

Page 5535, 2<sup>e</sup> ligne du texte, *au lieu de* (I), *lire* (II);

»    »    3<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* (II), *lire* (I) et *au lieu de* (I), *lire* (II);

»    »    7<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* (I), *lire* (II).

---



**COMPTES RENDUS**  
**HEBDOMADAIRES**  
**DES SÉANCES**  
**DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES**

**PUBLIÉS**  
**CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE**

**EN DATE DU 13 JUILLET 1835**

**PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS**

**AVEC LE CONCOURS**  
**DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**TOME DEUX CENT SOIXANTE-DEUXIÈME**

**SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES**

**TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1966**

**TABLES SEMESTRIELLES**



**PARIS**  
**GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR**  
**1966**



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'état triplet de la purine, des nucléosides puriques et des acides aminés aromatiques en solution aqueuse congelée.*  
Note (\*) de MM. CLAUDE HÉLÈNE, RENÉ SANTUS et MARIUS PTAK, présentée par M. Francis Perrin.

En solution aqueuse congelée à 77°K, la purine, les nucléosides puriques et les acides aminés aromatiques forment des agrégats. La formation de ces agrégats est inhibée par la présence, en faible quantité, de solvants organiques ou de sels minéraux. L'étude par phosphorescence et par résonance paramagnétique électronique montre que la population de l'état triplet est considérablement diminuée dans les agrégats.

INTRODUCTION. — La formation d'agrégats, par congélation de solutions aqueuses, a été proposée pour expliquer la photodimérisation de la thymine (<sup>1</sup>), l'augmentation de la vitesse de réactions bimoléculaires (<sup>2</sup>) et l'élargissement dipolaire du spectre de résonance paramagnétique électronique d'ions paramagnétiques (<sup>3</sup>). Dans certains cas, il semble qu'il y ait, en plus de l'effet de concentration, un effet d'orientation préférentielle des molécules réagissantes (<sup>4</sup>) et un rôle catalytique de la glace [(<sup>2</sup>), (<sup>5</sup>)]. Les propriétés des solutions aqueuses congelées sont profondément modifiées par la présence, dans la solution, de faibles quantités de solvants organiques ou de sels minéraux.

Nous donnons ici les résultats préliminaires d'une étude de l'état triplet des constituants essentiels des biopolymères, état qui joue un rôle fondamental dans le transfert de l'énergie d'excitation optique et dans les transformations photochimiques, aussi bien pour les acides aminés aromatiques (<sup>6</sup>) que pour les nucléosides (<sup>7</sup>). Les résultats obtenus confirment l'hypothèse de la formation d'agrégats des molécules de soluté dans les solutions aqueuses congelées.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Les spectres d'émission ont été réalisés à l'aide d'un spectrophosphorimètre Aminco-Keirs et les déclins de phosphorescence enregistrés avec un oscilloscope Tektronix équipé d'une caméra Polaroid. Les spectres de résonance paramagnétique électronique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Varian 4502-02 équipé d'une cavité à transmission optique. L'irradiation de l'échantillon dans la cavité est faite à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure Osram HBO 200 W. Un filtre à acide acétique permet d'éliminer les radiations de longueurs d'onde inférieures à 250 mμ.

Les composés étudiés (purine, nucléosides, acides aminés aromatiques) sont des produits, chromatographiquement purs, Calbiochem et Mann.



RÉSULTATS. — 1° *Étude de la phosphorescence à 77°K.* — a. *Purine et nucléosides puriques.* — L'intensité de la phosphorescence de solutions aqueuses  $10^{-3}$  M de purine ou de nucléosides puriques, congelées à 77°K, est faible comparée à celle de solutions alcooliques de même concentration. Si l'on ajoute à ces solutions aqueuses, avant congélation, des quantités croissantes d'éthanol ou de chlorure de sodium, l'intensité de phosphorescence augmente (*fig. 1 b*). On observe en même temps un déplacement du spectre de phosphorescence vers les courtes longueurs d'onde, l'appa-

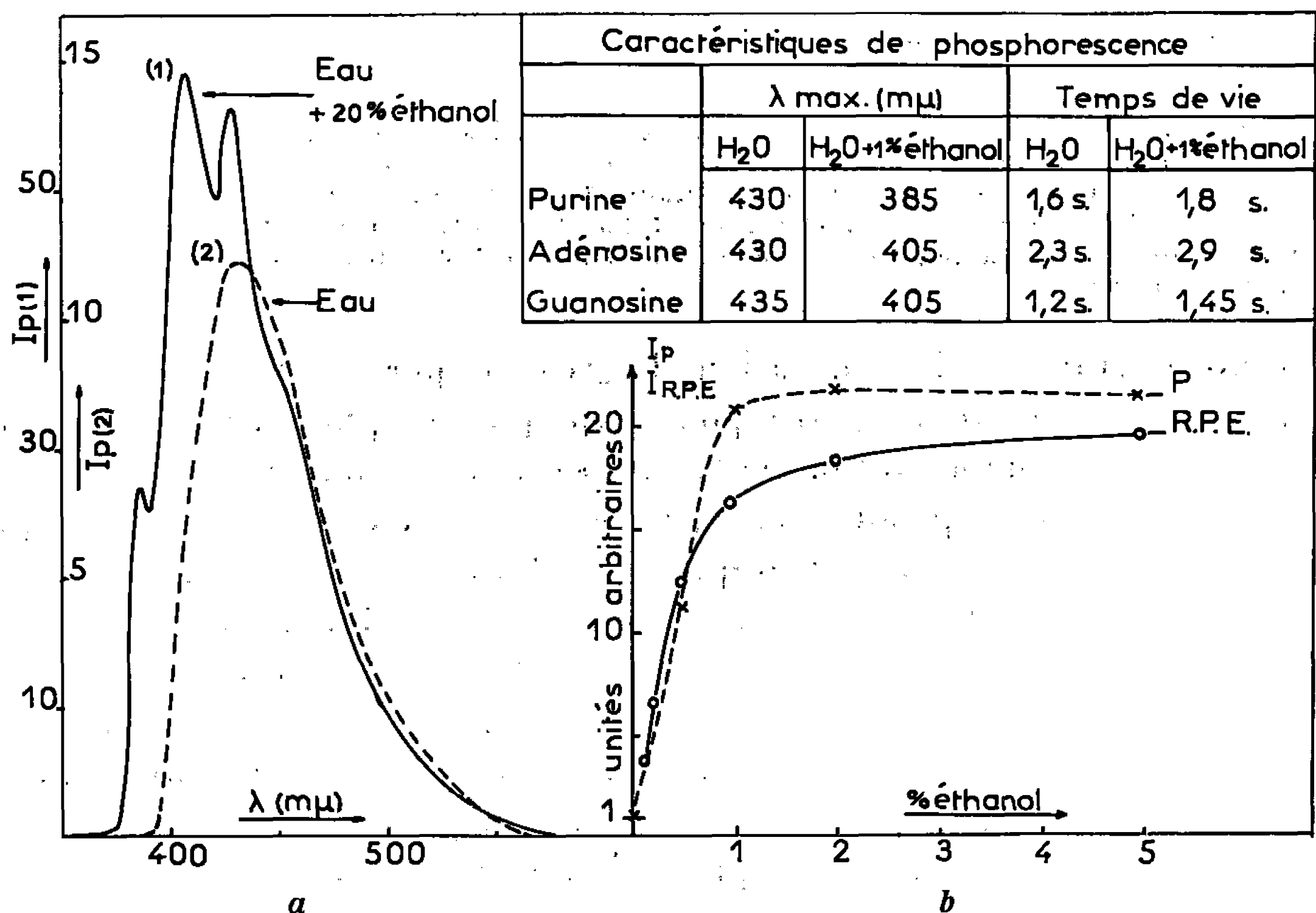


Fig. 1.

- (a) Spectres de phosphorescence à 77°K de l'adénosine ( $c = 3 \cdot 10^{-3}$  M).  
 (b) Variation de l'intensité de la phosphorescence et du signal R. P. E. de l'état triplet de la purine ( $c = 10^{-3}$  M) en solution aqueuse congelée à 77°K en fonction de la concentration en éthanol.

rition d'une structure vibrationnelle et un accroissement du temps de vie de l'état triplet phosphorescent (*fig. 1 a*). L'évolution s'arrête dès qu'on atteint une concentration 1 M environ en éthanol ou en chlorure de sodium. Les caractéristiques de phosphorescence (spectre et temps de vie) sont alors analogues à celles obtenues pour des solutions alcooliques congelées à 77°K (\*).

b. *Acides aminés aromatiques.* — Les résultats obtenus avec les acides aminés aromatiques sont comparables à ceux décrits pour la purine et les nucléosides puriques. Le déplacement du spectre de phosphorescence et la variation du temps de vie de l'état triplet phosphorescent sont cependant beaucoup plus importants (*fig. 2*). La phosphorescence des



solutions aqueuses congelées à 77°K a des caractéristiques identiques à celles des poudres microcristallines (<sup>9</sup>). En particulier, le déclin de phosphorescence n'est pas exponentiel.

2° *Étude de l'état triplet par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.).* — L'état triplet des acides aminés aromatiques (<sup>10</sup>), de la purine et des nucléosides puriques [(<sup>8</sup>), (<sup>11</sup>)] est détectable par R. P. E. en solution congelée à 77°K (transitions  $\Delta m = 2$ ). Dans le cas des solutions aqueuses, l'intensité du signal R. P. E. de l'état triplet varie avec la

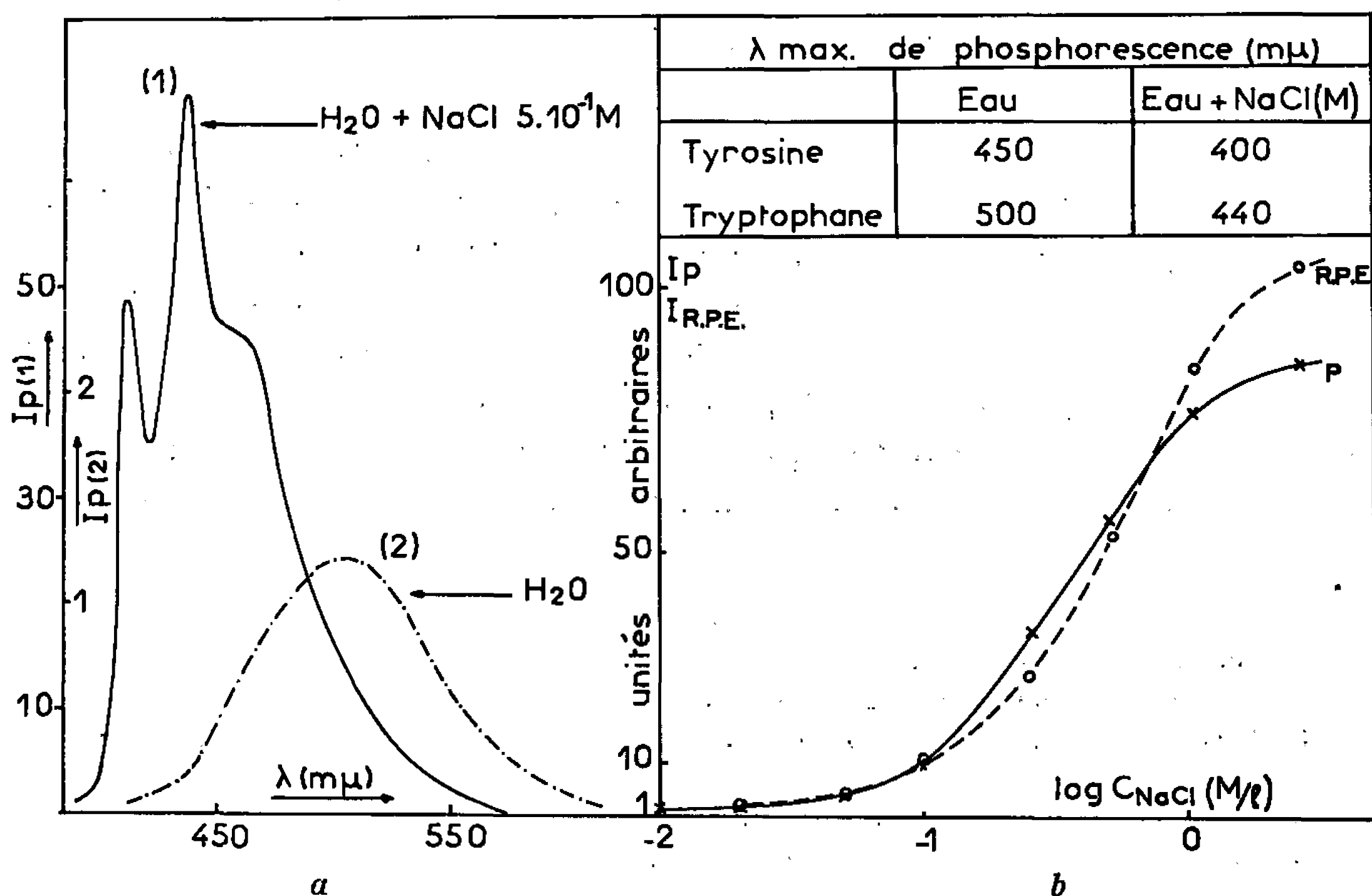


Fig. 2.

(a) Spectres de phosphorescence à 77°K du tryptophane ( $c = 5.10^{-3}$  M).

(b) Variation pour le tryptophane en solution aqueuse congelée à 77°K de l'intensité de la phosphorescence et du signal R. P. E. de l'état triplet en fonction de la concentration en chlorure de sodium.

La demi-vie de la phosphorescence est de l'ordre de 0,5 s pour les solutions aqueuses congelées à 77°K de tryptophane ou de tyrosine.

concentration en éthanol ou en chlorure de sodium, ajoutés avant la congélation. Les variations relatives de cette intensité sont analogues à celles de l'intensité de phosphorescence (fig. 1 b).

DISCUSSION. — Les liaisons hydrogène rendent la structure de la glace impropre à l'inclusion des molécules étudiées ici (nucléosides puriques et acides aminés aromatiques). Au cours de la cristallisation de solutions aqueuses diluées, les molécules de soluté se concentrent dans les cavités du réseau cristallin de la glace où elles forment des agrégats. Dans cet état condensé, qu'on peut rapprocher du cas des cristaux moléculaires organiques, la population de l'état triplet est beaucoup plus faible que dans l'état dispersé (solutions).



L'addition d'un second soluté à ces solutions modifie les conditions de formation des agrégats par variation de la vitesse de cristallisation et par formation de nouvelles phases cristallines dans lesquelles les molécules du premier soluté s'inséreront de façon préférentielle sans former d'agrégats. Ces phases peuvent être, par exemple, des eutectiques dans le cas de l'addition d'alcools ou de sels, des hydrates dans le cas de l'addition de sels. Ces additions se traduisent donc par une augmentation de la population de l'état triplet du soluté phosphorescent. A partir d'une certaine concentration en alcool ou en sel, il ne se forme plus d'agrégats et les intensités de la phosphorescence et du signal R. P. E. de l'état triplet atteignent une valeur stationnaire.

Les variations relatives des intensités de la phosphorescence et du signal R. P. E. de l'état triplet montrent que la formation des agrégats entraîne une diminution de la probabilité de transition de l'état singulet excité le plus bas à l'état triplet le plus bas (« intersystem-crossing »).

L'état triplet joue un rôle essentiel dans le transfert de l'énergie d'excitation optique dans les biopolymères et dans les réactions photochimiques. L'étude des solutions aqueuses congelées a déjà permis de préciser ce rôle dans le transfert de l'énergie entre constituants des acides nucléiques <sup>(12)</sup>.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(<sup>1</sup>) S. Y. WANG, *Feder. Proc.*, 24, 1965, p. S-71.

(<sup>2</sup>) T. B. BRUCE et A. R. BUTLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4104; *Feder. Proc.*, 24, 1965, p. S-45.

(<sup>3</sup>) R. T. ROSS, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3919.

(<sup>4</sup>) N. H. GRANT et H. E. ALBURN, *Biochem.*, 4, 1965, p. 1913.

(<sup>5</sup>) H. E. ALBURN et N. H. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4174.

(<sup>6</sup>) M. PTAK, *Thèse*, Paris, octobre 1965.

(<sup>7</sup>) C. HÉLÈNE, *Thèse*, Paris, février 1966.

(<sup>8</sup>) C. HÉLÈNE, R. SANTUS et P. DOUZOU, *Photochem. Photobiol.*, 5, 1966, p. 127.

(<sup>9</sup>) J. NAG-CHAUDHURI et L. AUGENSTEIN, *Biopolymers*, Symposia n° 1, 1964, p. 441.

(<sup>10</sup>) M. PTAK et P. DOUZOU, *Nature*, 199, 1963, p. 1092.

(<sup>11</sup>) R. O. RAHN, J. W. LONGWORTH, J. EISINGER et R. G. SHULMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc., U. S. A.*, 51, 1964, p. 1299.

(<sup>12</sup>) C. HÉLÈNE, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 22, 1966, p. 237.

(Laboratoire de Biophysique,  
Muséum national d'Histoire naturelle,  
61, rue Buffon, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique et le mécanisme de réaction du nickel avec l'oxygène aux températures élevées.* Note (\*) de Mme LAURE BERRY et M. JEAN PAÏDASSI, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique de la réaction isotherme du nickel avec l'oxygène dans l'intervalle 600-1400°C est régie par une loi parabolique à constante additive. L'étape limitante de la réaction doit être la diffusion des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans la pellicule de protoxyde de nickel. Ce mécanisme a été confirmé par l'étude de l'influence qu'exerce sur la cinétique d'oxydation une addition de  $200 \cdot 10^{-6}$  de fer à un nickel très pur.

Dans trois Notes précédentes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], nous avons précisé la cinétique de la réaction du nickel avec l'air aux températures comprises entre 600 et 1400°C, ainsi que les particularités morphologiques des pellicules d'oxydation correspondantes. Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer nos résultats relatifs à la cinétique et au mécanisme de la réaction du nickel avec l'oxygène, dans le même intervalle de température, pour des durées pouvant atteindre 100 h. Trois qualités de nickel ont été mises en œuvre, dont les teneurs en impuretés indiquées en partie par million en poids ( $10^{-6}$ ) sont récapitulées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Cu.	Co.	Fe (*).	C.	H.	N.	O.	S.	Ni total (%)
Nickel I (Johnson Matthey). . .	3	—	20	110	7	8	70	20	99,975
» II (Johnson Matthey). .	10	—	200	60	6	9	75	20	99,962
» III (fusion de zone). . . .	5	5	47	70	8	<1	<1	<1	99,986

(\*) La teneur de chacun de tous les autres éléments métalliques dosés est inférieure à  $1 \cdot 10^{-6}$ .

Les techniques opératoires utilisées pour la préparation des plaquettes de nickel ont été décrites antérieurement (<sup>1</sup>). Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans deux thermobalances à enregistrement électronique, Ugine-Eyraud et Stanton, sensibles au  $1/10^6$  de milligramme. L'oxygène utilisé était soigneusement desséché :  $\text{H}_2\text{O} \leq 10 \cdot 10^{-6}$ .

Au cours de cette recherche les faits suivants ont pu être dégagés :

1° Comme pour la réaction avec l'air, la cinétique de la réaction isotherme avec l'oxygène des trois qualités de nickel obéit (abstraction faite d'une période initiale retardée dont la durée ne dépasse pas 8 h), à la loi parabolique à constante additive :

$$(1) \quad (\Delta m)^2 = Kt + K',$$

formule dans laquelle  $\Delta m$  (mg/cm<sup>2</sup>) est l'augmentation de poids,  $t$  le temps,  $K$  la constante d'oxydation,  $K'$  une autre constante positive (qui est



d'ailleurs sensiblement nulle pour les températures égales ou supérieures à 1100°C).

2° Sur la figure 1, nous avons représenté la variation de  $K$  en fonction de l'inverse de la température absolue  $T$  pour les trois qualités de nickel.

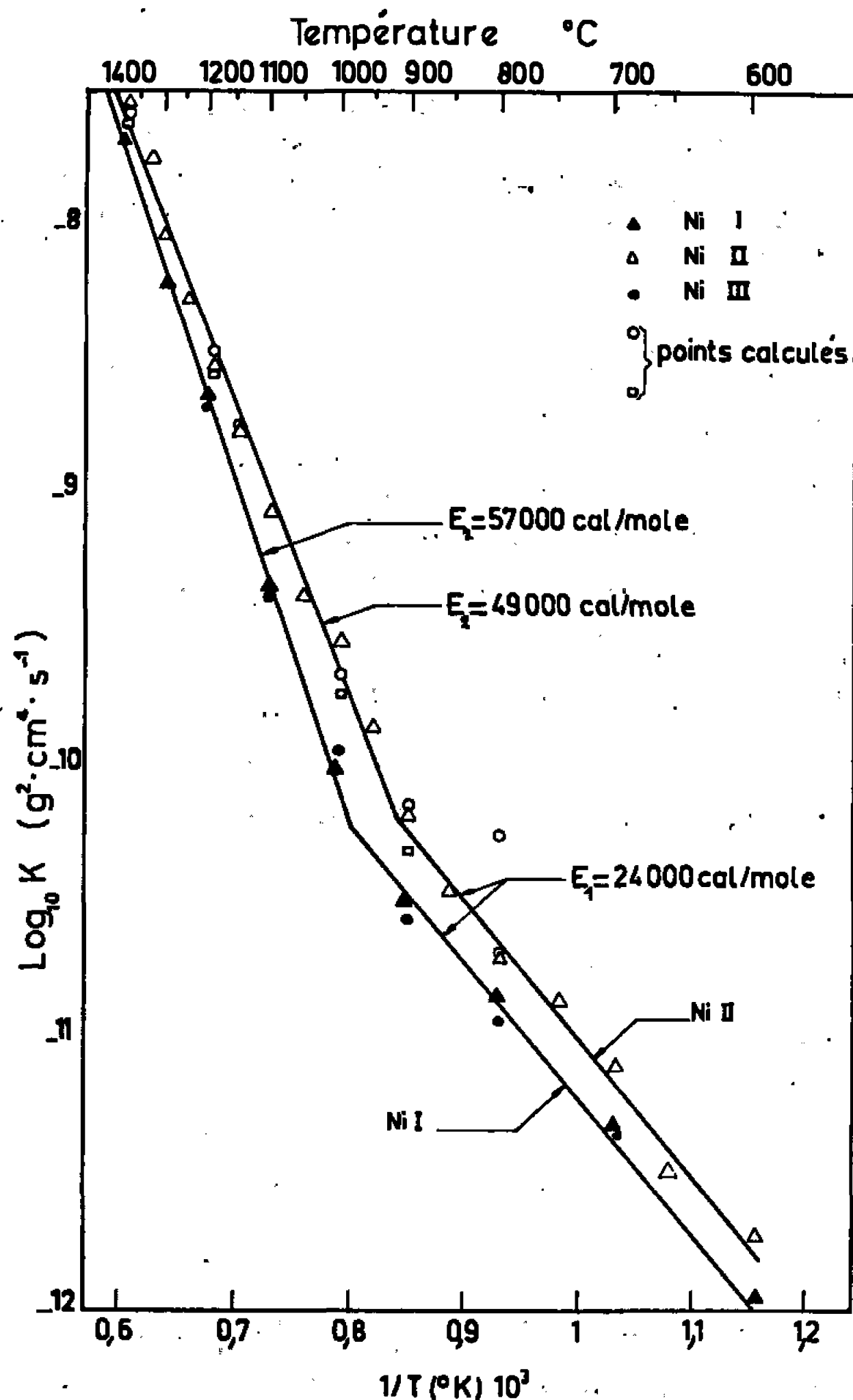


Fig. 1.

On constate que la courbe d'Arrhénius est toujours constituée de deux segments de droite qui se coupent à une température voisine de  $950^{\circ}\text{C}$ , celui relatif à l'intervalle  $600\text{-}950^{\circ}\text{C}$  étant à pente plus faible.

Il en résulte que le processus d'oxydation peut être caractérisé dans tous les cas par deux énergies d'activation successives  $E_1$  et  $E_2$  se rapportant successivement aux intervalles  $600\text{-}950^{\circ}\text{C}$  et  $950\text{-}1400^{\circ}\text{C}$ . La première, indépendante de la qualité du nickel mise en œuvre, reste égale à 24 kcal/mole, tandis que la seconde est respectivement égale à 57, 49 et 57 kcal/mole pour les nickels I, II et III.

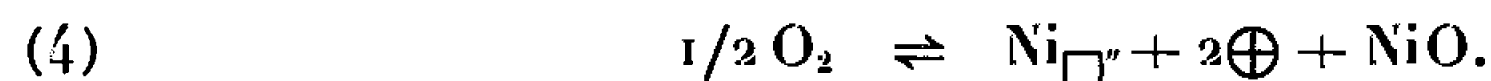
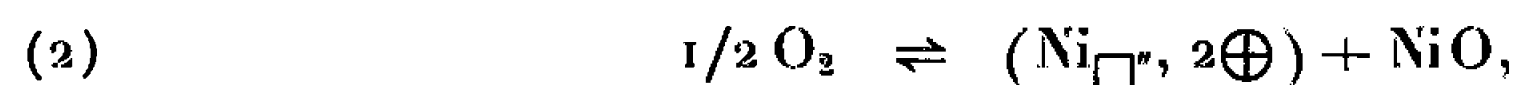


3<sup>o</sup> Puisque l'oxydation isotherme du nickel obéit à une loi parabolique et que la pellicule est constituée exclusivement de protoxyde de nickel (<sup>2</sup>), il en résulte que celle-ci est protectrice, l'étape limitante étant la diffusion des ions dans le protoxyde. Il reste cependant à préciser la nature de l'ion ( $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{O}^{2-}$ ) qui diffuse de façon prédominante.

Or, la structure en défauts du protoxyde de nickel généralement admise, et telle qu'elle résulte des travaux de Wagner (<sup>4</sup>), Verwey (<sup>5</sup>) et Mitoff (<sup>6</sup>), comporte exclusivement des lacunes cationiques, l'équilibre des charges électriques étant rétabli par l'apparition dans le réseau, d'ions trivalents  $\text{Ni}^{3+}$  (ou ce qui est équivalent de trous d'électrons  $\oplus$ ) à raison de deux par lacune de nickel.

Nous admettrons par conséquent qu'avec une bonne approximation, le processus de réaction superficielle du nickel avec l'oxygène est régi par la diffusion exclusive des cations et des électrons dans la couche de protoxyde, le nickel se combinant à la surface de la pellicule avec l'oxygène chimisorbé.

Les trois équations symboliques suivantes sont compatibles avec ce mécanisme de réaction :



Elles correspondent respectivement à des lacunes de nickel non ionisées, simplement et doublement ionisées, les énergies impliquées dans ces trois mécanismes étant nettement différentes. Pour cette raison, dans un intervalle de température relativement limité, un seul état de la lacune cationique doit être prépondérant.

Nous avons tenté de préciser celui-ci en comparant les cinétiques d'oxydation, dans l'intervalle 600-1400°C, des nickels I et II dont l'analyse ne diffère pratiquement que par leurs teneurs en fer (respectivement égales à 20 et  $200 \cdot 10^{-6}$ ) et qui sont par ailleurs très purs. En supposant que tout le fer présent dans le métal se dissout de façon homogène dans l'oxyde à l'état trivalent et en prenant comme point de départ respectivement les équations (2), (3) et (4), nous avons effectivement calculé dans chaque cas, la valeur de K (II) aux différentes températures à partir de K (I) expérimental et l'avons comparée à K (II) exp.

La concordance est excellente dans le cas du processus (3) entre 800 et 900°C (*cf.* signes  $\square$  sur le diagramme de la figure 1), tandis qu'à 1000°C et au-dessus le mécanisme d'oxydation est plutôt conforme à l'équation symbolique (4) également avec une concordance très satisfaisante (*cf.* signes  $\bigcirc$  sur le même diagramme). Ces résultats sont en accord avec les prévisions,



car l'ionisation d'une lacune doit normalement augmenter avec la température. Ils sont à rapprocher de ceux de deux travaux récents [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)].

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) L. BERRY et J. PAIDASSI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2253.

(<sup>2</sup>) J. PAIDASSI et L. BERRY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 565.

(<sup>3</sup>) L. BERRY et J. PAIDASSI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2810.

(<sup>4</sup>) H. H. VON BAUMBACH et C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, 24 B, 1934, p. 59.

(<sup>5</sup>) M. VERWEY, M. HAAIJMAN, H. ROMEIJN et VAN OOSTERHOUT, *Philips Research Reports*, 5, 1950, p. 173.

(<sup>6</sup>) S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 882.

(<sup>7</sup>) J. P. BAUR, R. W. BARTLETT, J. N. ONG Jr. et W. M. FASSELL Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 185.

(<sup>8</sup>) K. FUEKI et J. B. WAGNER Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 384.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay,  
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,  
Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,  
B. P., n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



**ÉLECTROCHIMIE. — Étude expérimentale de la cinétique de corrosion électrochimique de l'amalgame de cuivre par les traces d'oxygène.** Note (\*) de Mme **FÉLISA CHAO** et M. **MAX COSTA**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié la corrosion de l'amalgame de cuivre monophasique par les traces d'oxygène en suivant l'évolution de son potentiel d'équilibre, ainsi que l'influence de la concentration de l'amalgame, de la pression partielle d'oxygène et du pH sur les différentes phases de cette évolution.

Au cours de la préparation de l'amalgame de cuivre par voie électrolytique (<sup>1</sup>), nous avons pu mettre en évidence une corrosion de cet amalgame en atmosphère généralement considérée comme inerte. Il nous a paru intéressant d'étudier la cinétique de cette corrosion.

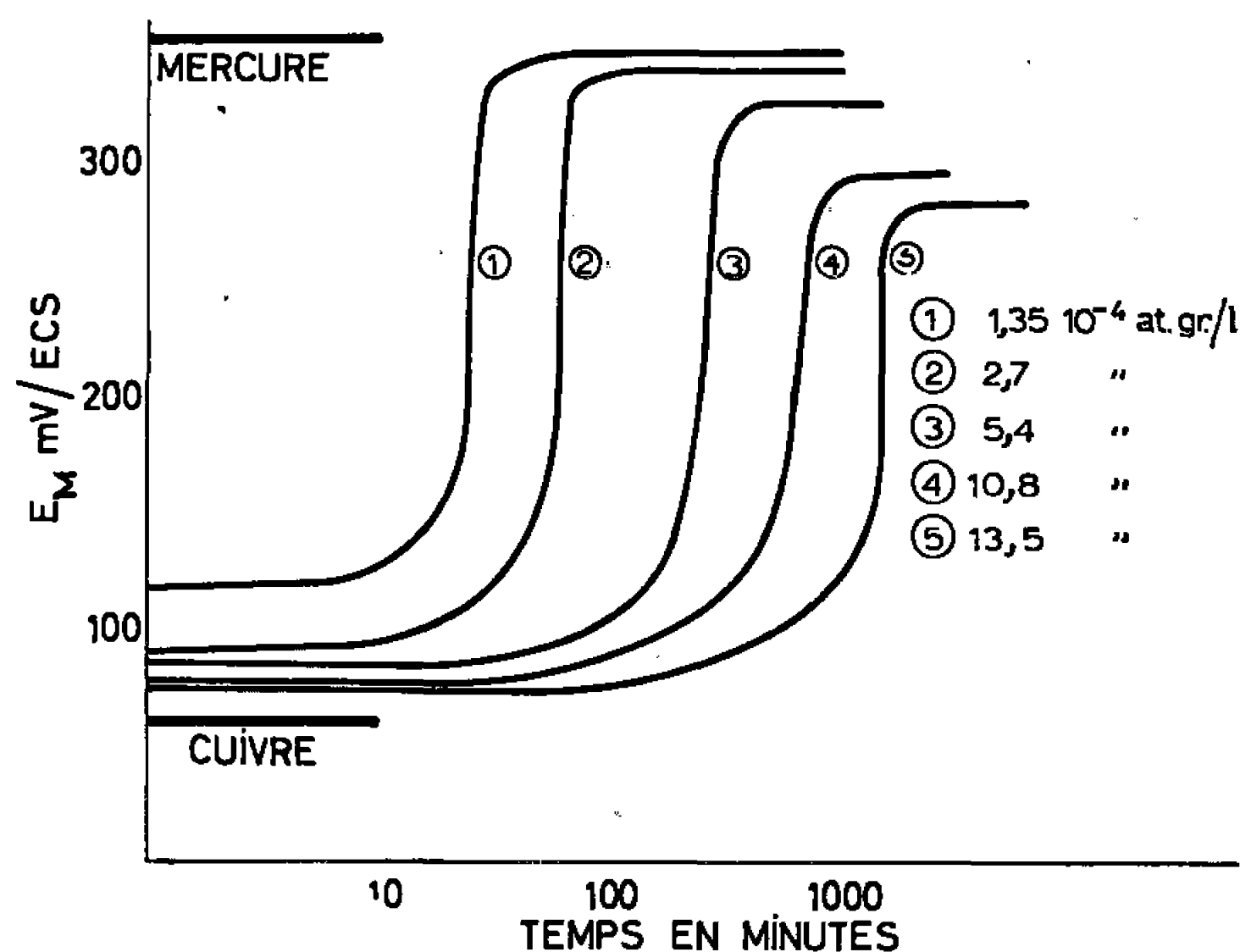


Fig. 1.

L'amalgame est préparé à partir d'une solution de  $\text{CuSO}_4$  0,5 N,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,36 N (pH 0,5). Si on laisse cet amalgame en contact avec sa solution de préparation, on constate que son potentiel d'équilibre augmente lentement puis atteint une valeur constante inférieure au potentiel du mercure pur mesuré dans les mêmes conditions (fig. 1).

L'analyse des courbes expérimentales obtenues permet de dégager certaines propriétés de cette évolution :

— Pour les temps inférieurs à une quinzaine de minutes, la loi de variation du potentiel avec le temps est linéaire, la pente de la droite étant inversement proportionnelle à la concentration de l'amalgame (fig. 2 et 3).

— Le temps  $t_i$  au bout duquel l'évolution est terminée est, lui, une fonction croissante de la concentration (fig. 1).



— Enfin, le potentiel final atteint par l'amalgame est une fonction décroissante sensiblement linéaire de cette concentration (fig. 4).

Nous avons tout d'abord vérifié que cette évolution du potentiel n'est pas due à la formation d'un composé cuivre-mercure (<sup>1</sup>), en isolant un

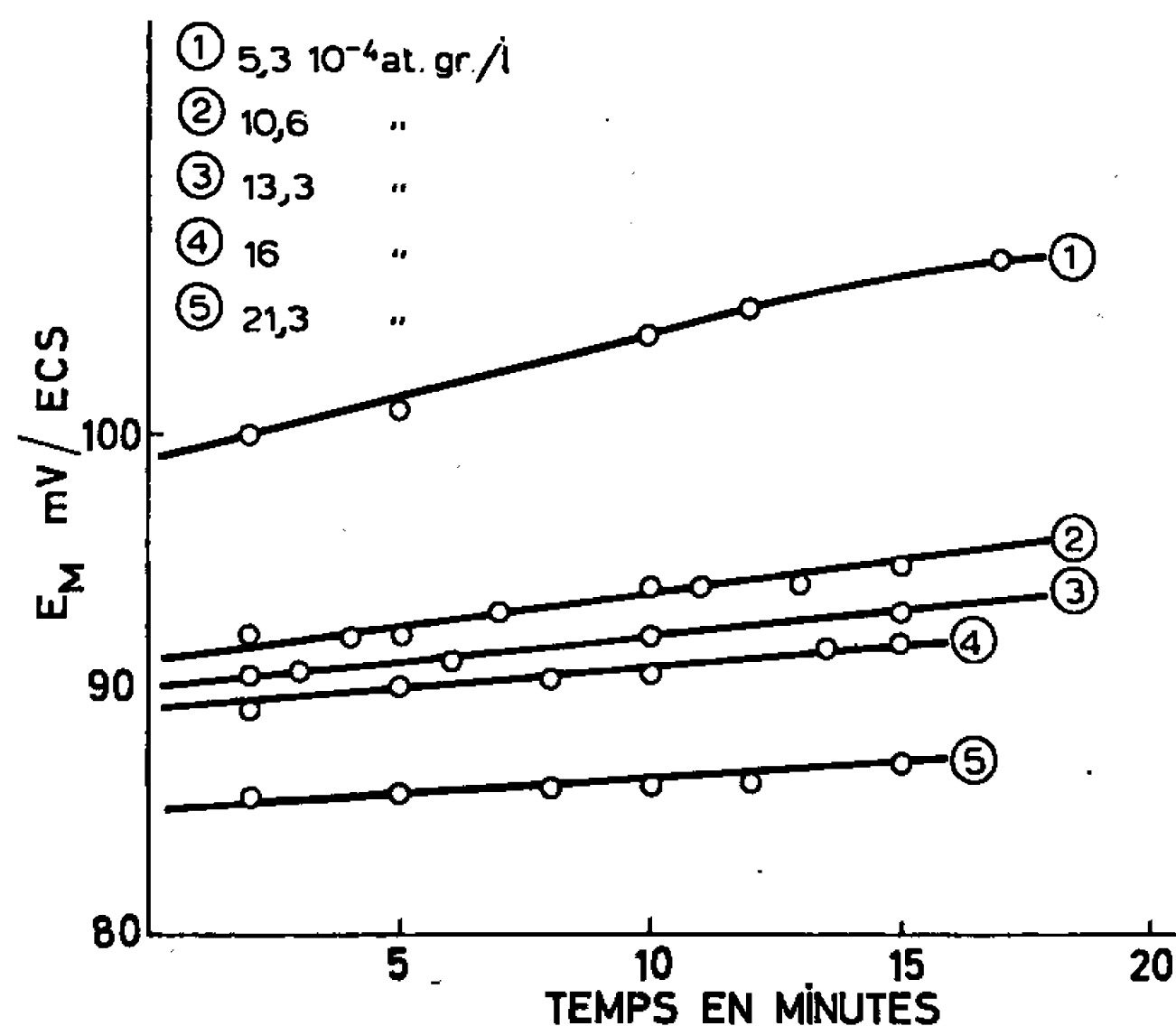


Fig. 2.

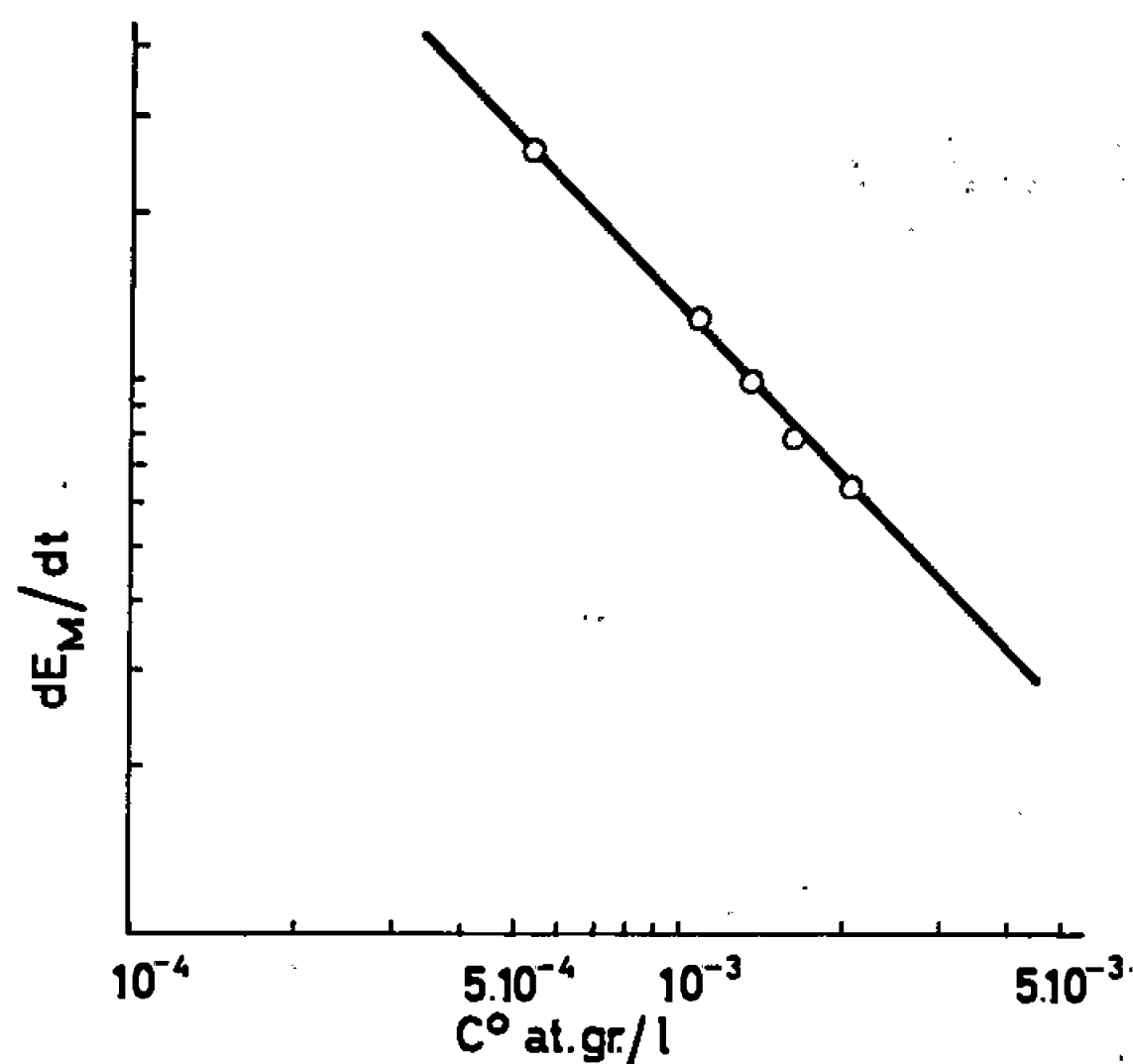


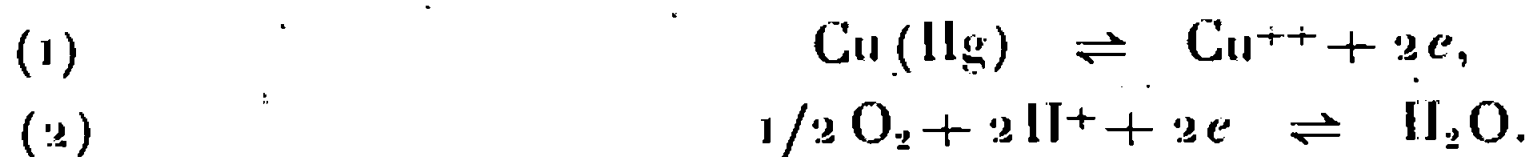
Fig. 3.

amalgame de la solution de préparation pendant une période suffisamment longue et en constatant que son potentiel n'a pas varié lorsqu'on le replace dans la solution d'origine.

D'autre part, étant donné le domaine où évolue le potentiel de l'amalgame (+ 60 mV, + 360 mV/E. C. S.) l'hypothèse de la corrosion par



les ions  $H^+$  est à écarter; le seul processus possible est la corrosion par les traces d'oxygène subsistant dans la solution, suivant le schéma



Pour vérifier cette hypothèse nous avons étudié l'influence du pH et de la pression partielle d'oxygène sur la corrosion.

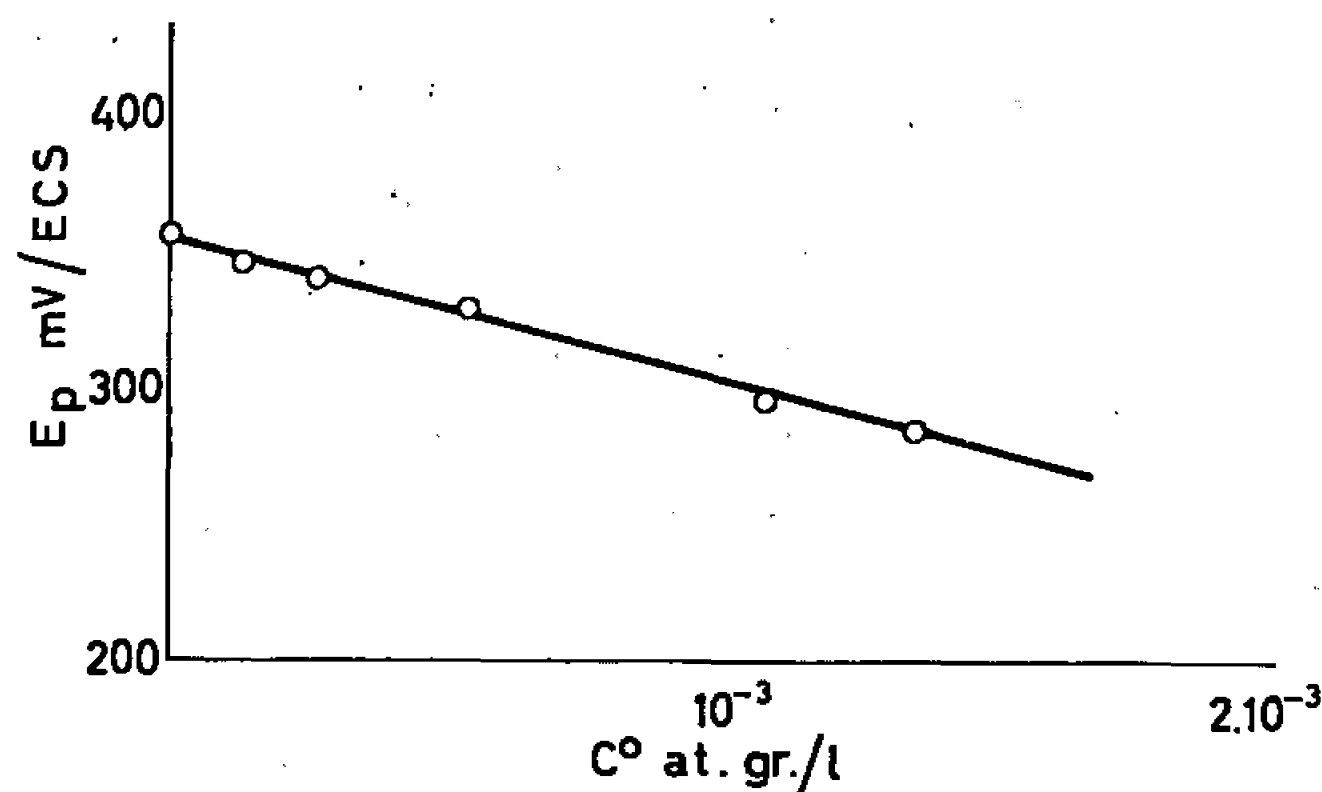


Fig. 4.

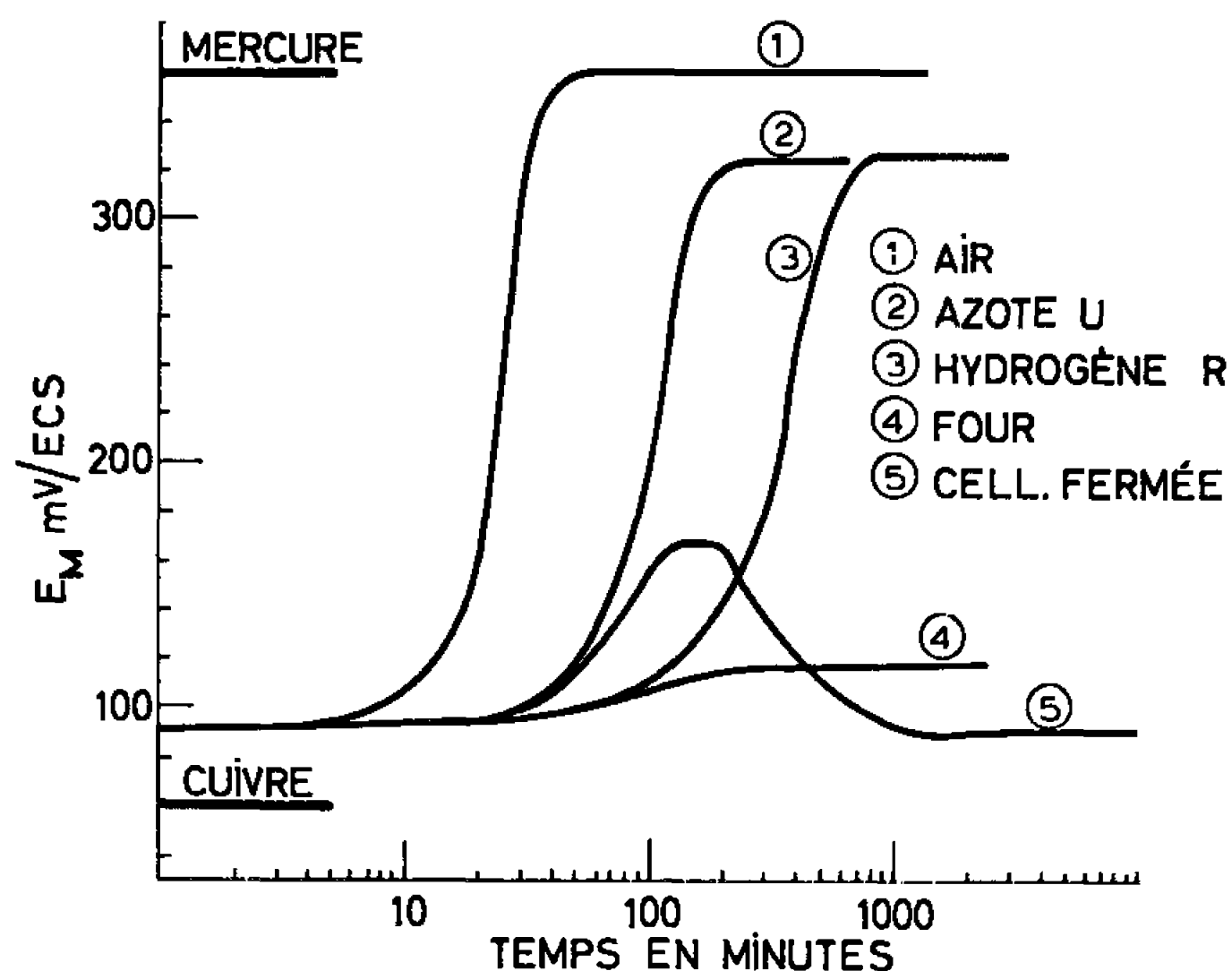


Fig. 5.

*a.* Nous avons constaté que dans une solution de  $CuSO_4$  0,5 M non acidifiée (pH 3,5), l'évolution du potentiel est plus lente et le palier final atteint beaucoup plus bas, ce qui est normal si l'on considère la réaction (2).

*b.* Pour une même concentration d'amalgame de cuivre et pour différentes pressions partielles d'oxygène, obtenues en utilisant différents gaz ou en faisant passer de l'azote U dans un four à cuivre ( $350^\circ C$ ), nous avons constaté que la vitesse de corrosion, d'une part, et le potentiel



final, d'autre part, sont des fonctions décroissantes de la pression partielle d'oxygène (*fig. 5*).

c. Enfin, dans une cellule hermétiquement close saturée préalablement d'azote U, on voit apparaître une amorce de corrosion, puis le potentiel revient à sa valeur initiale lorsque tout l'oxygène a été consommé (*fig. 5*).

Ces résultats nous conduisent à penser que le potentiel d'équilibre mesuré est en réalité un potentiel mixte traduisant l'égalité de deux courants, l'un anodique [réaction (1)], l'autre cathodique [réaction (2)]. Au début le potentiel est très voisin du potentiel thermodynamique de l'amalgame : la corrosion est alors limitée par la diffusion de l'oxygène vers l'électrode (2). La surface de l'amalgame s'appauvrit donc en cuivre. Lorsque la concentration superficielle devient nulle, le potentiel augmente très rapidement jusqu'à atteindre une valeur pour laquelle le courant cathodique est égal au courant limite de diffusion du cuivre dans l'amalgame. Cette valeur correspond alors au palier final de potentiel observé.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(1) F. CHAO et M. COSTA, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 990.

(2) J. O'M. BOCKRIS, *Modern aspects of electrochemistry*, n° 2, Butterworths Scientific Publications, London, 1959, p. 325.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la cinétique de restauration du nickel pur après laminage dans l'azote liquide.* Note (\*) de MM. **PIERRE MERKLEN** et **OMOURTAGE DIMITROV**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déterminé les cinétiques des trois stades de restauration de la résistivité électrique du nickel pur déformé à 77°K. Le premier, situé vers 185°K, correspond à une migration de défauts avec une énergie d'activation de  $0,47 \pm 0,05$  eV. Le second stade, à 235°K, présente une énergie d'activation de  $0,69 \pm 0,15$  eV. Le troisième stade, à 325°K, suit une loi cinétique en  $\exp(-A/T^{0.3})$  avec une énergie d'activation de  $1,05 \pm 0,14$  eV. Il semble être dû à la migration de défauts ponctuels vers les dislocations.

Nous avons précédemment montré que, dans le nickel déformé, il se produit avant la recristallisation trois stades principaux de restauration de la résistivité électrique (mesurée à 20,3°K) (1). Pour des taux de déformation  $(e_0 - e)/e_0$  compris entre 65 et 95 %, ils se situent respectivement à 185, 235 et 325°K. Nous présentons ici les résultats concernant la cinétique de restauration associée à chacun de ces stades, obtenus en utilisant un nickel de pureté élevée (ZF 8 D). Ce nickel est caractérisé à l'état recuit par un rapport de résistivité électrique  $\rho_{20,3}/\rho_{294} = 24 \cdot 10^{-6}$ .

Des éprouvettes ont été prélevées sur un même échantillon de ce métal laminé dans l'azote liquide à un taux de réduction d'épaisseur de 75 %. Sur l'une d'elles, nous avons suivi la restauration isotherme pendant 1 h successivement à des températures croissantes de 20 en 20°C. Ceci nous a permis de déterminer, d'une part la courbe de restauration isochrone, et d'autre part, des valeurs de l'énergie d'activation par la méthode du changement de pente d'Overhauser (2). Une autre éprouvette a été utilisée pour suivre la restauration isotherme correspondant à chacun des stades. Les courbes obtenues nous ont permis de préciser les différentes cinétiques de restauration isotherme et, par comparaison avec la courbe de recuits isochrones, de déterminer des valeurs des énergies d'activation par la méthode de Meechan et Brinkman (3).

TABLEAU I.

Température du stade de restauration (°K).	$E_1$ (changement de pente) (eV).	$E_2$ (méthode de Meechan et Brinkman) (eV).	$E$ (eV).
185.....	$0,43 \pm 0,08$	$0,49 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,05$
235.....	$0,69 \pm 0,15$	—	$0,69 \pm 0,15$
325.....	$1,23 \pm 0,3$	$1,00 \pm 0,09$	$1,05 \pm 0,14$

La figure 1 résume, sur la courbe différentielle isochrone, les résultats obtenus pour les énergies d'activation. A chaque point de la courbe correspond une valeur de l'énergie d'activation, mesurée par la méthode du changement de pente. Nous avons aussi porté entre deux traits, délimitant



la portion de restauration dans laquelle elles ont été déterminées, les valeurs de l'énergie d'activation mesurées par la méthode de Meehan et Brinkman. L'ensemble de ces résultats, ainsi que la valeur  $E$  que nous avons adoptée (obtenue en faisant une moyenne pondérée des deux déterminations), sont résumés dans le tableau I.

La restauration isotherme de la résistivité électrique, que nous avons suivie sur un même échantillon successivement aux températures de 177, 245 et 342°K, nous a permis de préciser les cinétiques des trois stades

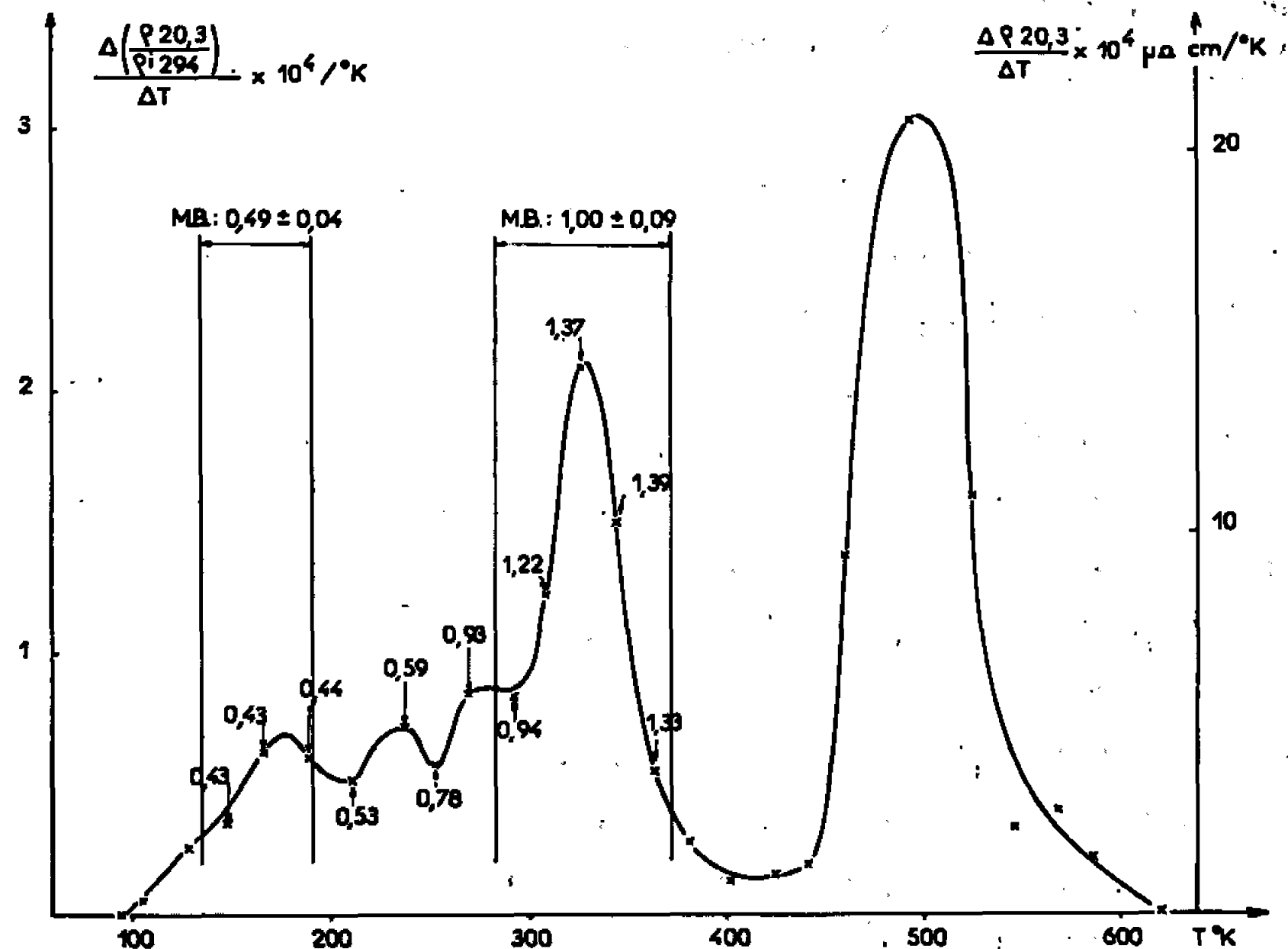


Fig. 1.

de restauration (fig. 2). Nous avons essayé dans notre analyse les deux représentations suivantes :

1° une loi du type  $\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp - At^m$ , que nous avons explicitée en traçant la courbe

$$(I) \quad \log \log \frac{\Delta\rho_0}{\Delta\rho} = f(\log t);$$

2° une loi du type  $d\Delta\rho/dt = -K\Delta\rho^n$ , où  $n$  est un nombre entier. Cette représentation correspond aux courbes

$$(II) \quad \log \frac{d\Delta\rho}{dt} = f(\log \Delta\rho).$$

Le premier de ces modèles correspond à la migration des défauts ponctuels vers les dislocations. Une loi du second type, si elle conduit à une valeur simple de l'ordre  $n$  de la réaction, peut suggérer une recombinaison des défauts ponctuels entre eux.

Les courbes de la figure 2 montrent que :

— le premier stade a une cinétique complexe et aucun des deux modèles proposés ne rend compte de l'expérience. En effet, si une loi du type (I)



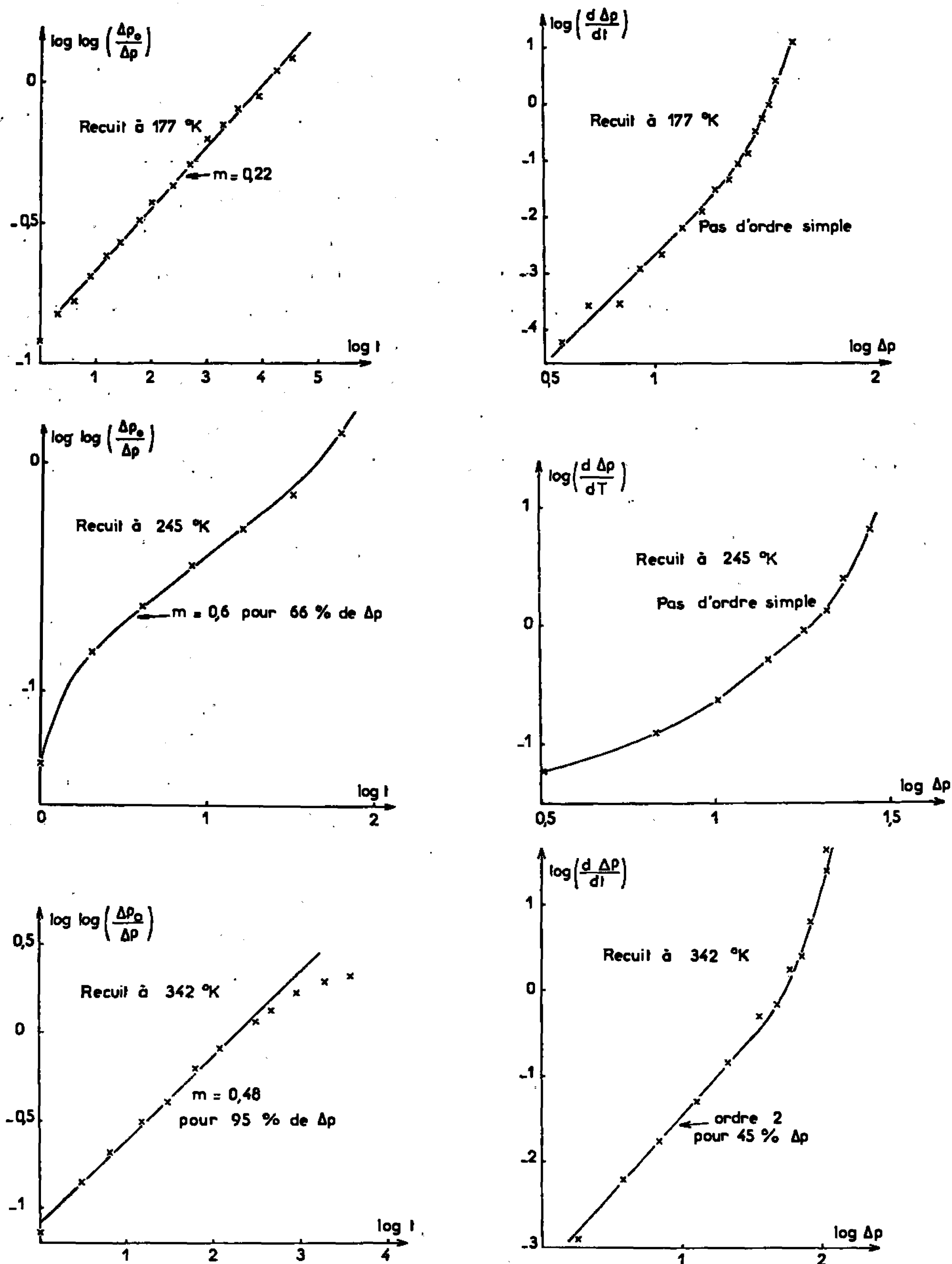


Fig. 2.

semble s'appliquer, il est difficile d'attribuer une signification physique au coefficient trouvé,  $m = 0,22$  (<sup>4</sup>);

— le deuxième stade peut être représenté pour 68 % de l'évolution par une cinétique du type (1), avec un exposant  $m = 0,6 \pm 0,07$ . Ceci pourrait s'expliquer théoriquement par une migration d'interstitiels vers les dislocations (<sup>4</sup>);

— le troisième stade peut être assimilé dans presque sa totalité (95 % de l'évolution) à une réaction du type (1) avec un exposant  $m = 0,48 \pm 0,05$ .



Il est également possible de représenter 40 % de la fin de l'évolution par une réaction d'ordre 2.

La restauration se produisant au-dessous de 273°K a été peu étudiée jusqu'ici. Celle qui se produit vers 300°K a déjà fait l'objet d'études par résistivité électrique dans le métal déformé. Pour le début de ce stade, Sosin et Brinkman (<sup>2</sup>), dans le cas du nickel déformé par traction à la température ambiante ont trouvé une cinétique de diffusion de défauts vers des puits non saturables. D'autre part, Simson et Sizman (<sup>6</sup>) trouvent une cinétique correspondant à la recombinaison de lacunes et d'interstitiels par un processus de diffusion. Ces deux dernières interprétations sont compatibles en première approximation avec la cinétique en  $\exp -At^{0.5}$ , que nous avons observée. Schumacher (<sup>7</sup>), après déformation à - 60°C, trouve une cinétique d'ordre 2 pour la fin du stade, ce qui est aussi compatible avec nos expériences.

Nous sommes donc en présence de trois types d'interprétation : réaction bimoléculaire interstitiel-lacune, élimination des interstitiels aux dislocations ou élimination des lacunes aux dislocations. L'hypothèse de la réaction interstitiel-lacune ne paraît pas satisfaisante, car on devrait observer une réaction du deuxième ordre pure comme après irradiation (<sup>3</sup>).

La cinétique observée ici pourrait caractériser la migration de lacunes dans le champ de contraintes des dislocations, mais l'énergie d'activation de 1,05 eV semble en contradiction avec les expériences de Schumacher (<sup>7</sup>) qui trouve, après trempe, que les lacunes migrent avec une énergie d'activation de 1,5 eV. On peut également admettre qu'il s'agit d'une diffusion au hasard de lacunes ou d'interstitiels vers les dislocations. L'une ou l'autre de ces interprétations est en accord avec les mesures de frottement interne (<sup>8</sup>). Il se produit en effet, après recuit à 373°K d'un échantillon déformé à la température ordinaire, une diminution du frottement interne qui pourrait être due à un ancrage des dislocations par les défauts ponctuels.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) P. MERKLEN et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 128.

(<sup>2</sup>) A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 393.

(<sup>3</sup>) C. J. MEECHAN et J. A. BRINKMAN, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1193.

(<sup>4</sup>) P. COULOMB et J. FRIEDEL, *Dislocations and mechanical properties of crystals*, John Wiley and Sons, New York, 1957, p. 550.

(<sup>5</sup>) A. SOSIN et J. A. BRINKMAN, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 478.

(<sup>6</sup>) P. SIMSON et R. SIZMANN, *Z. Naturforschung*, 17 a, 1962, p. 596.

(<sup>7</sup>) D. SCHUMACHER, W. SCHÜLE et A. SEEGER, *Z. Naturforschung*, 17 a, 1962, p. 228.

(<sup>8</sup>) B. DUBOIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 807.



MÉTALLOGRAPHIE. — *Coefficient de partage des impuretés présentes dans l'aluminium.* Note (\*) de MM. LUMÍR KUCHAR et GILLES REVEL, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de partage théorique des impuretés d'un métal, peuvent être déterminés à partir des diagrammes d'équilibres binaires de ce métal. Pour l'aluminium nous avons constaté une certaine périodicité dans la variation de la valeur de ces coefficients en fonction du numéro atomique de l'élément auquel ils se rapportent. Cette périodicité permet de déduire les coefficients de partage théorique des impuretés pour lesquelles le diagramme d'équilibre binaire avec l'aluminium n'est pas encore connu. Tel est par exemple, le cas du hafnium et du scandium. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec les résultats obtenus par essais traceur et analyse par radioactivation.

Dans la méthode de la zone fondue, le coefficient de partage d'une impureté est défini, par le rapport de ces concentrations entre les phases solide et liquide du métal à la même température :  $K_0 = C_s/C_l$ .

La détermination de  $K_0$  peut être obtenue à partir des diagrammes d'équilibre binaire. La méthode la plus simple consiste à tracer les tangentes aux courbes de solidus et de liquidus dans le domaine du métal pur (<sup>1</sup>). Le rapport des concentrations est alors calculé en assimilant ces courbes à des droites. Une autre méthode consiste à écrire l'équation de ces courbes d'après les points expérimentaux connus (<sup>2</sup>). Enfin, une troisième méthode encore plus complexe est basée sur le calcul thermodynamique (<sup>3</sup>).

Dans le cas de l'aluminium, les diagrammes d'équilibre binaires avec un grand nombre d'éléments sont connus, aussi les coefficients de partage de nombreuses impuretés ont pu être calculés [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)]. Les valeurs de ces coefficients sont liées aux propriétés thermodynamiques des éléments, donc à leur numéro atomique. Pour mettre en évidence cette relation, nous avons porté dans la figure en abscisse le numéro atomique des éléments et en ordonnée la valeur de leur coefficient de partage. On reconnaît sur les courbes de la figure une série de périodes. Les maximums supérieurs à l'unité sont occupés par les métaux des groupes IV a, Va et VI a, les minimums par les gaz rares.

Les éléments des groupes I a, II a et III a sont situés sur les parties ascendantes des courbes. Dans un même groupe, la valeur du coefficient de partage diminue quand le numéro atomique augmente. Tous les éléments des groupes b, sauf ceux du groupe I b, sont situés sur les parties descendantes des courbes.

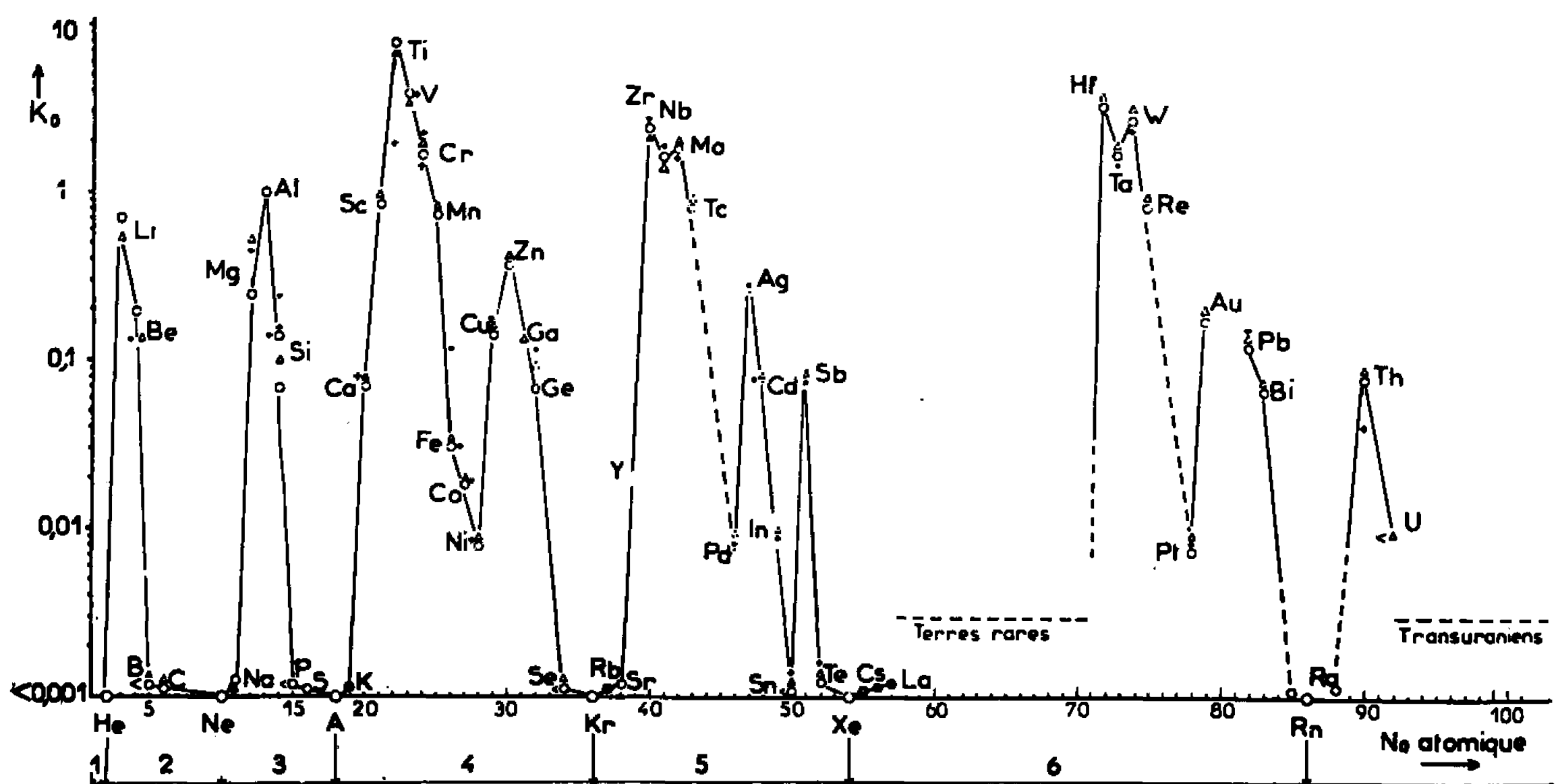
Les courbes de la figure permettent d'interpoler les valeurs des coefficients de partage des éléments pour lesquels le diagramme d'équilibre binaire avec l'aluminium n'est pas encore connu.

La détermination de ces coefficients permettrait de connaître les impuretés faciles à éliminer par la méthode de la zone fondue et celles



pour lesquelles l'élimination est difficile voire même impossible. Cette connaissance est indispensable pour sélectionner le métal à purifier (<sup>7</sup>).

De nombreux essais traceurs (<sup>8</sup>) et les analyses par radioactivation faites le long de nos barreaux de zone fondue (<sup>7</sup>), nous ont permis de constater un bon accord entre les valeurs des coefficients de partage ainsi déterminés et l'élimination pratique des impuretés auxquelles ils se rapportent. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence d'anomalie de comportement : aucune impureté présumée inverse se comporte comme une directe ou réciproquement. *A priori*, dans le domaine des faibles concentrations les impuretés semblent s'éliminer séparément sans former



Coefficients de partage proposés par L. Kuchar :  $\circ$ ; G. Revel :  $\Delta$ ; V. Vigdorovich :  $+$ .

de composés intermétalliques. Après avoir soumis à des traitements identiques des aluminums de provenance et de pureté très différente (aluminium de première électrolyse, 99,7; aluminium de double électrolyse, 99,99; aluminium d'électrolyse en milieu organique, 99,999) nous avons obtenu pour chaque impureté des coefficients d'élimination sensiblement égaux (<sup>9</sup>).

Les principales impuretés des aluminums raffinés industriellement : cuivre, fer, silicium ont un coefficient de partage très inférieur à l'unité et en général leur élimination de la partie utile des lingots est satisfaisante. Ces trois éléments ont d'ailleurs dans les conditions de traitement choisies (<sup>7</sup>) un comportement similaire et leurs coefficients de partage effectif sont sans doute très voisins.

Nous avons également constaté que les terres rares et l'uranium s'éliminaient très bien par zone fondue. Après dix passages de zone à une vitesse de déplacement de 20 mm/h ( $l/L = 1/10$ ,  $l$  étant la longueur de la zone fondue et  $L$  la longueur totale du barreau) leur détection ne



peut plus être faite qu'en queue, des barreaux. La limite de détection de ces éléments dans l'aluminium est en général inférieure à  $10^{-8}$  en poids.

Par contre, le manganèse et le scandium ont un coefficient de partage voisin de l'unité et leur élimination par zone fondue est peu efficace. Le diagramme d'équilibre du scandium n'est pas connu mais l'on peut supposer que la solubilité du scandium n'est que légèrement plus grande dans l'aluminium à l'état liquide qu'à l'état solide. Son coefficient de partage théorique doit être supérieur à celui du manganèse et compris entre 0,9 et 1.

De même le technécium et le rhénium, éléments du groupe VII *a*, comme le manganèse, doivent avoir un coefficient de partage voisin de l'unité. Nous pensons que leurs diagrammes d'équilibre binaire avec l'aluminium présentent un eutectique et non un peritectique.

Enfin nous avons pu confirmer expérimentalement que les trois premiers éléments de chacun des groupes IV *a*, V *a* et VI *a* de la classification périodique, y compris le hafnium, dont on ne connaît pas encore le diagramme d'équilibre avec l'aluminium, sont des impuretés inverses.

Ces impuretés migrent vers la tête des barreaux; cette migration ne se produit qu'aux très faibles vitesses de déplacement de la zone liquide.

Même dans ces conditions les gradients de concentration le long des barreaux après traitement sont relativement peu prononcés. Cependant les impuretés inverses, comme les impuretés directes, s'éliminent d'autant mieux que leur coefficient de partage est plus différent de l'unité.

Les coefficients de partage que nous avons déterminés traduisent assez bien le comportement des impuretés de l'aluminium au cours des passages de zone. Ils permettent en outre de prévoir, dans une certaine mesure, la forme des diagrammes d'équilibre binaire qui ne sont pas encore connus.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) W. G. PFANN, *Trans A.I.M.E.*, 194, 1952, p. 747; *Zone Melting*, J. Wiley and Sons, New York, 1958.

(<sup>2</sup>) A. HAYES et J. CHIPMAN, *Trans A.I.M.E.*, 135, 1939, p. 85; L. KUCHAR, *Thèse d'habilitation*, Vysoká Škola Báňská, Ostrava, Tchécoslovaquie, mai 1965; *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 393.

(<sup>3</sup>) L. GUILLET, *Diagrammes de phases en métallurgie*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1964, p. 22.

(<sup>4</sup>) L. KUCHAR, *Hutnické Listy*, 17, n° 9, 1962, p. 639; *Bergakademie*, 14, 1962, p. 622; *Kohászati Lapok*, 1964, p. 65.

(<sup>5</sup>) G. REVEL, *Thèse Doctoral ès sciences physiques*, Paris, mai 1965.

(<sup>6</sup>) V. N. VIGDOROVICH, V. V. KARPUKHIN et I. F. CHERNOMORDIN, *Izv Akad. Nauk S.S.S.R. Metallurgy and Fuel*, 4, 1960, p. 99.

(<sup>7</sup>) G. REVEL et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2101 et 2650; *Colloque sur la fusion de zone et la cristallisation en colonnes*, Karlsruhe, 1963, p. 181.

(<sup>8</sup>) PH. ALBERT, F. MONTARIOL, R. REICH, G. CHAUDRON, *Second Radioisotope Conference*, II, J. E. JOHNSON, Edit. Academic Press, New-York, 1954, p. 75; F. MONTARIOL, *Thèse*, Paris, 1955 (*Public. scient. et tech. Min. Air*, n° 344).

(École des Mines et de Métallurgie, Ostrava, Tchécoslovaquie  
et Centre d'Études de Chimie métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne).



CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du trans-décapentaène (méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée)*. Note (\*) de M. MARC BÉNARD, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée (1) est appliquée à l'étude du décapentaène sous sa forme complètement *trans*. En l'absence de données expérimentales concernant la géométrie de cette molécule, nous avons utilisé la géométrie cohérente donnée par la méthode L. C. A. O. classique. Les distances interatomiques ont été déduites des indices de liaison par l'intermédiaire de la formule empirique proposée par A. Julg (2) :

$$d_{rs} = 1,520 - 0,190 l_{rs};$$

les intégrales de liaison  $\beta_{rs}$  étant liées à la distance interatomique par la relation

$$\beta = \beta_0 \exp(6,785 - 5,079 d_{rs}),$$

$\beta_0$  étant l'intégrale de liaison utilisée pour l'éthylène.

Le procédé a été conduit par itérations successives jusqu'à la convergence des distances.

Ce calcul effectué sur une molécule plane de symétrie  $C_{2h}$  a permis d'adopter les caractéristiques suivantes :

$$d_{12} = 1,338 \text{ \AA}, \quad d_{23} = 1,467 \text{ \AA}, \quad d_{34} = 1,346 \text{ \AA}, \quad d_{45} = 1,461 \text{ \AA}, \quad d_{56} = 1,348 \text{ \AA};$$

les atomes de carbone étant numérotés de 1 à 10.

Les angles seront supposés égaux à  $120^\circ$ . Un calcul préliminaire effectué sur le butadiène a montré qu'une légère modification des angles n'avait pratiquement aucune influence sur les résultats.

Comme orbitales atomiques décrivant les électrons  $\pi$ , nous avons utilisé des fonctions hydrogénoïdes de Slater correspondant à une charge effective  $Z = 3,25$ . Nous avons orthogonalisé les orbitales atomiques selon le procédé de Löwdin (3).

Le calcul conduit aux fonctions d'onde moléculaires et aux énergies associées suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_1(A_g) &= 0,1372(\chi_1 + \chi_{10}) + 0,2206(\chi_2 + \chi_9) + 0,3288(\chi_3 + \chi_8) + 0,3814(\chi_4 + \chi_7) \\ &\quad + 0,4230(\chi_5 + \chi_6), \quad e_1 = -14,919; \\ \varphi_2(B_g) &= 0,2682(\chi_1 - \chi_{10}) + 0,3790(\chi_2 - \chi_9) + 0,4077(\chi_3 - \chi_8) + 0,3318(\chi_4 - \chi_7) \\ &\quad + 0,0901(\chi_5 - \chi_6), \quad e_2 = -14,429; \\ \varphi_3(A_u) &= 0,3704(\chi_1 + \chi_{10}) + 0,4212(\chi_2 + \chi_9) + 0,1596(\chi_3 + \chi_8) \\ &\quad - 0,0800(\chi_4 + \chi_7) - 0,3918(\chi_5 + \chi_6), \quad e_3 = -13,610; \\ \varphi_4(B_u) &= 0,4071(\chi_1 - \chi_{10}) + 0,3342(\chi_2 - \chi_9) - 0,2333(\chi_3 - \chi_8) \\ &\quad - 0,3884(\chi_4 - \chi_7) - 0,1317(\chi_5 - \chi_6), \quad e_4 = -12,454; \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\varphi_5(A_u) &= 0,3093(\chi_1 + \chi_{10}) + 0,1670(\chi_2 + \chi_9) - 0,3814(\chi_3 + \chi_8) \\ &\quad - 0,2976(\chi_4 + \chi_7) + 0,3774(\chi_5 + \chi_6), \quad e_5 = -11,143; \\ \varphi_6(B_g) &= 0,3131(\chi_1 - \chi_{10}) - 0,1572(\chi_2 - \chi_9) - 0,3835(\chi_3 - \chi_8) \\ &\quad + 0,2950(\chi_4 - \chi_7) + 0,3784(\chi_5 - \chi_6), \quad e_6 = -3,043;\end{aligned}$$

les  $\chi_i$  désignant les orbitales atomiques orthogonalisées.

Les charges  $\pi$  calculées sont respectivement :

$$\begin{aligned}q_1 = q_{10} &= 0,978, & q_2 = q_9 &= 1,020, & q_3 = q_8 &= 0,999, \\ q_4 = q_7 &= 1,003, & q_5 = q_6 &= 1,000.\end{aligned}$$

Les indices de liaison :

$$l_{12} = 0,951, \quad l_{23} = 0,305, \quad l_{34} = 0,904, \quad l_{45} = 0,323, \quad l_{56} = 0,899$$

conduisent, en appliquant la formule déjà utilisée, aux distances :

$$d_{12} = 1,339, \quad d_{23} = 1,462, \quad d_{34} = 1,348, \quad d_{45} = 1,459, \quad d_{56} = 1,349$$

qui sont très peu différentes des distances postulées.

La première transition  $N \rightarrow V$ , de symétrie  $A_g \rightarrow B_u$ , est permise et se situe à 4,36 eV. Expérimentalement, on observe un système de quatre pics équidistants entre 2 600 et 3 000 Å<sup>(\*)</sup>. Dans un tel système, la transition verticale, perturbée par les vibrations de la molécule, peut être localisée au sommet de la courbe enveloppe des pics. Celui-ci se situe aux environs de 3 250 Å, soit 3,82 eV dans l'isooctane. Si l'on admet que l'effet de solvant est d'environ 0,3 eV<sup>(2)</sup>, la transition verticale se situe vers 4,1 eV. L'accord entre la valeur calculée et la valeur déduite de l'expérience est satisfaisant.

Rappelons pour mémoire que pour l'octatétrène, le calcul donnait 4,2 eV<sup>(3)</sup>, alors que l'expérience donne dans le cyclohexane 4,15 eV, soit, si l'on admet un effet de solvant du même ordre de grandeur qu'ici environ 4,4 eV pour la transition verticale. L'écart entre le résultat calculé et celui donné par l'expérience est donc du même ordre de grandeur.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(1) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.

(2) A. JULG, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.

(3) P. O. LOWDIN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.

(4) A. D. MEBANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5227.

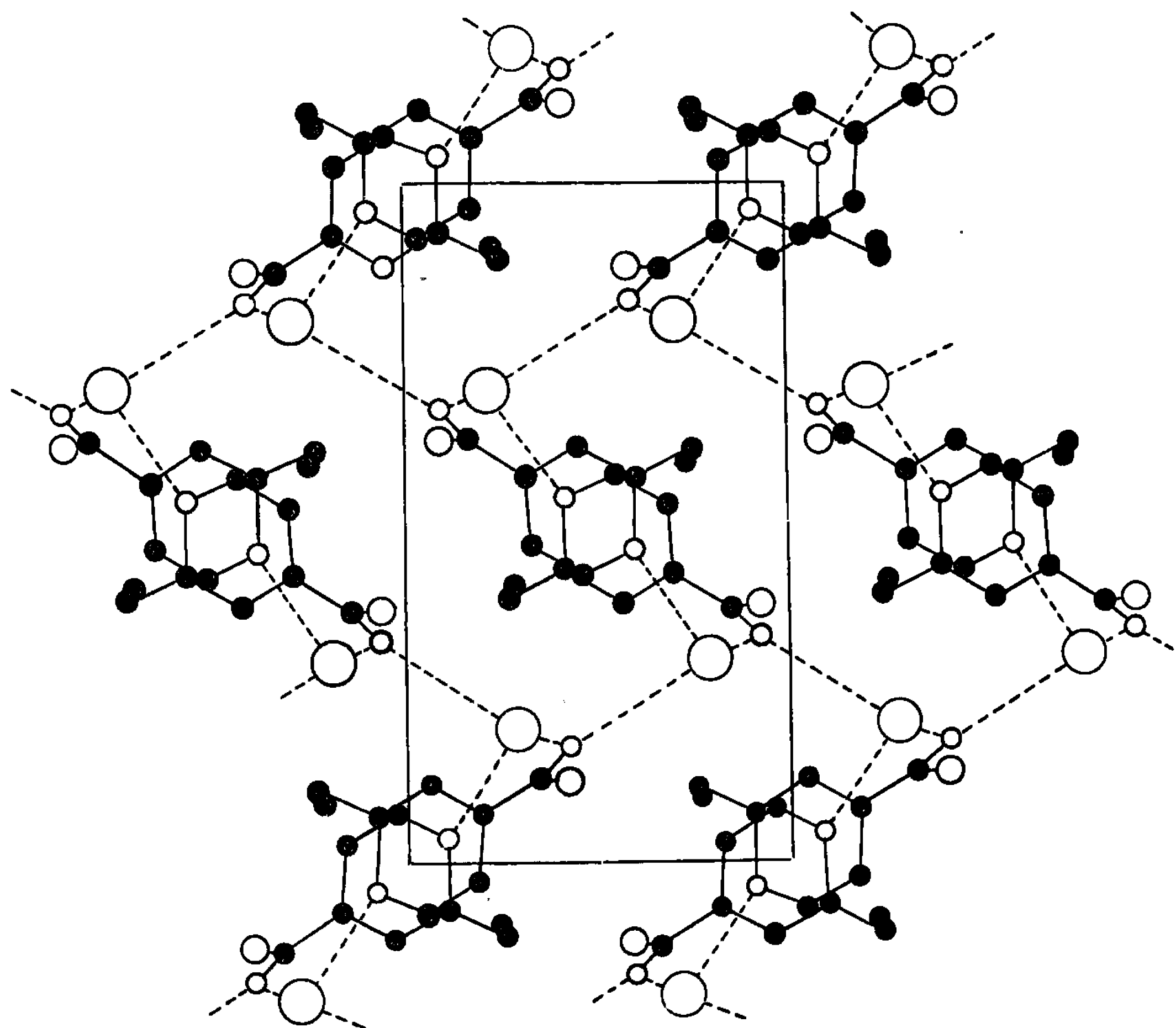
(5) A. JULG et A. PELLEGATTI, *Theoret. Chim. Acta*, 2, 1964, p. 396.

(6) J. SIMON et L. PUJOL, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2107.



CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du bromhydrate d'éthionamide (éthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine)*. Note (\*) de MM. JEAN-CLAUDE COLLETER et MICHEL GADRET, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons décrit la structure du chlorhydrate d'éthionamide <sup>(2)</sup>. Celle du bromhydrate est très voisine, mais les positions définitives des atomes montrent que ces deux structures ne sont pas strictement isomorphes.



Bromhydrate d'éthionamide, projection suivant Ox.

Brome	○	Azote	◦
Soufre	○	Carbone	●

Le bromhydrate d'éthionamide cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres cristallins de la maille sont les suivants :

$$a = 9,28 \text{ \AA} \pm 0,02, \quad b = 13,60 \text{ \AA} \pm 0,02, \quad c = 9,87 \text{ \AA} \pm 0,02; \\ \beta = 127^\circ.$$



Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie  $P 2_1/c$ .

Les facteurs de structure observés  $F_o(hkl)$  ont été déterminés par comparaison visuelle des taches de rétigrammes de De Jong avec une échelle d'intensité. La méthode de l'atome lourd a permis de trouver une hypothèse de « départ » satisfaisante.

Au stade actuel de l'affinement tridimensionnel effectué sur I. B. M. 1620 les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
N <sub>1</sub> .....	0,1493	0,0327	—0,0961
C <sub>2</sub> .....	0,1858	—0,0659	—0,0934
C <sub>3</sub> .....	0,2797	—0,1157	0,0541
C <sub>4</sub> .....	0,3225	—0,0714	0,1900
C <sub>5</sub> .....	0,2763	0,0297	0,1795
C <sub>6</sub> .....	0,1887	0,0779	0,0343
C <sub>7</sub> .....	0,1295	—0,1040	—0,2471
C <sub>8</sub> .....	0,2993	—0,0940	—0,2386
C <sub>9</sub> .....	0,4172	—0,1256	0,3454
N(H <sub>2</sub> ).....	0,5717	—0,1713	0,4163
S.....	0,3016	—0,1235	0,4189
Br.....	0,1795	0,2004	—0,2893

Le facteur de reliabilité est  $R = 0,13$ , le coefficient d'agitation thermique moyen pour l'ensemble des atomes est  $B = 3,1 \text{ \AA}^2$ . La figure 1 représente la projection (100) de la structure.

Nous poursuivons le travail d'affinement pour préciser les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes du cycle et anisotrope de ceux qui sont situés hors du cycle.

L'étude de l'arrangement moléculaire, des liaisons hydrogène et des liaisons de Van der Waals est entreprise. Cela permettra une comparaison approfondie avec la structure du chlorhydrate d'éthionamide.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) J. C. COLLETER et M. GADRET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 93.

(<sup>2</sup>) Trécator, employé comme tuberculostatique.

(Laboratoire de Cristallographie  
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie  
et Laboratoire de Cristallographie  
de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Pyrolyse de quelques alcanates de manganèse anhydres*. Note (\*) de Mlle ANNE-MARIE ARNOUL (1), présentée par M. Paul Pascal.

Différentes préparations d'un même alcanate, à 9 ou 10 atomes de carbone, conduisent à des composés de comportement différent. Par examen de la décomposition de ces alcanates, il est possible de distinguer une famille simple qui comprend les acétates et certains pélargonates et caprates et une famille complexe pour ces deux derniers seulement.

Il a été possible pour le pélargonate « complexe » de mettre en évidence sous azote une phase ayant un certain domaine de stabilité et possédant un spectre propre.

L'étude de la pyrolyse de l'acétate, des pélargonates et caprates de manganèse II fait suite à la Note précédente (2) sur leur comportement à l'état anhydre. La décomposition thermique de ces sels est suivie par

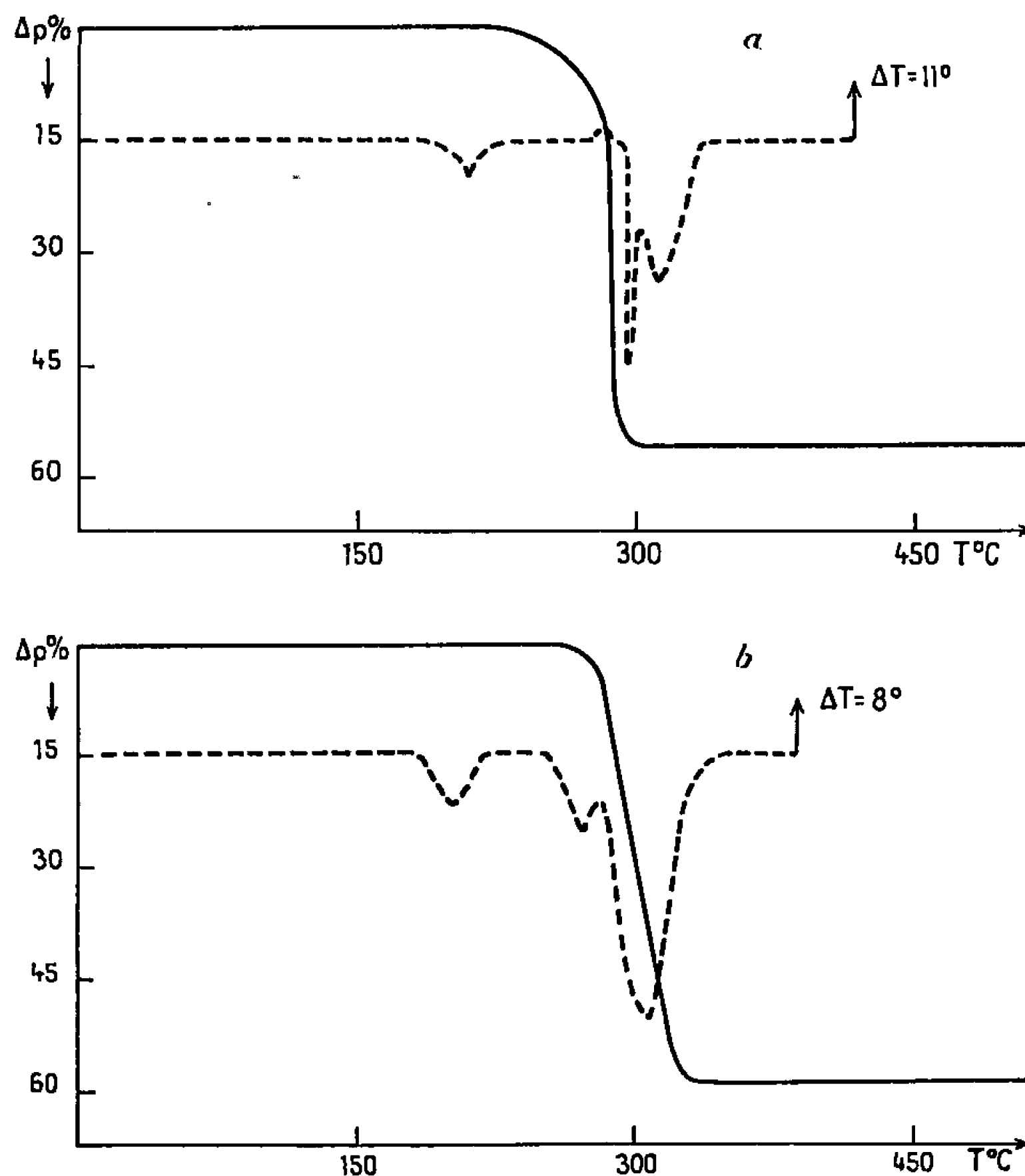


Fig. 1. — Acétate.

----- A. T. D.      a : à l'air.  
 ————— A. T. G.      b : sous gaz neutre.

deux méthodes complémentaires : thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Les phases recueillies sont identifiées aux rayons X. Les thermogravimétries sont effectuées d'une part, à l'air sur une thermo-



balance du type Chevenard, les prises d'essai étant de l'ordre de 200 mg, d'autre part, sous gaz neutre sur une thermobalance Ugine-Eyraud, la prise d'essai étant d'environ 30 mg, le débit de 1,2 l/h et la vitesse de chauffe de 250°/h.

On peut classer ces sels en deux groupes : l'un dit simple dont les courbes thermogravimétriques de décomposition sont en forme de S, l'autre dit complexe dont les courbes de décomposition sont accidentées. Dans le groupe simple on trouve l'acétate (*fig. 1*), certains pélargonates et caprates (*fig. 2 et 3*). Les autres pélargonates et caprates forment le groupe complexe (*fig. 2*). L'examen des diagrammes permet les constatations suivantes. En premier lieu la décomposition de tous ces sels est terminée

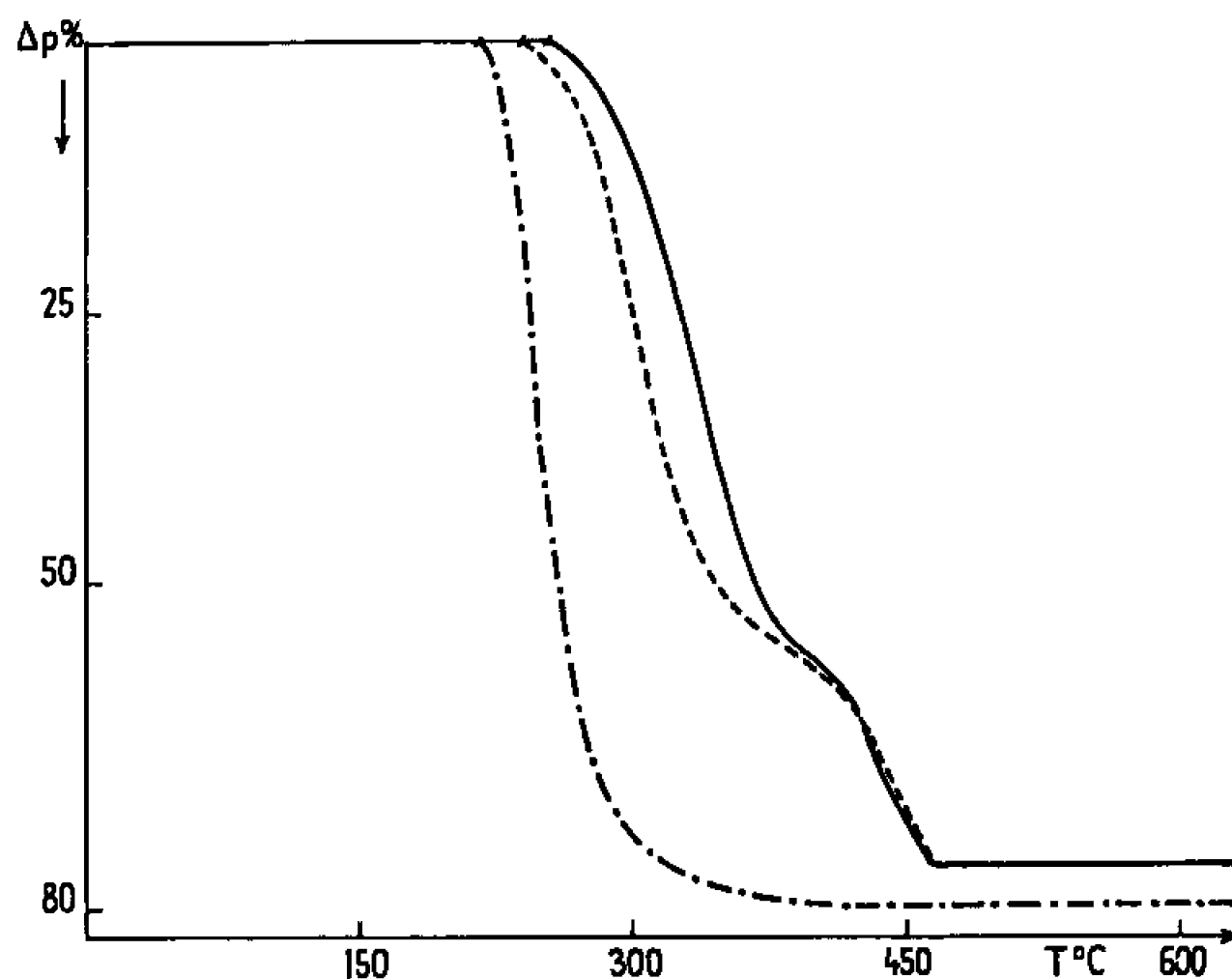


Fig. 2. — Pelargonate. Thermolyse sous azote.

— · — · — 3;    - - - - - 2;    ——— 1.

avant 500°. Par ailleurs, les températures de début et de fin de décomposition sont toujours plus élevées pour le groupe complexe quelle que soit l'atmosphère. Considérons par exemple les pélargonates (*fig. 2*) : pour le groupe simple, la température de début de décomposition est 220°, de fin de décomposition 420°, pour le groupe complexe on a respectivement 245 et 460°. La température de début de décomposition de l'acétate (*fig. 1*) est fonction de l'atmosphère : elle est à 220° à l'air et 255° sous gaz neutre. Cet effet promoteur de l'oxygène de l'air se manifeste par une première étape de décomposition lente, traduite sur la courbe d'analyse thermique différentielle par un pic exothermique. Un abaissement de la température de début de décomposition par action de l'oxygène a déjà été signalé pour le formiate et l'oxalate de manganèse (<sup>3</sup>).

Les produits résiduels de la pyrolyse de ces sels, examinés aux rayons X, se caractérisent par leur diversité. Le tableau I donne l'ensemble des résultats.



Sous gaz neutre le groupe simple conduit à l'oxyde  $\text{MnO}$ , ce dernier très réactif réagit avec la moindre trace d'oxygène pour donner  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dans le cas des acétates et des pélargonates. En effet à l'air on obtient directement  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Dans le cas du groupe complexe, les phases recueillies

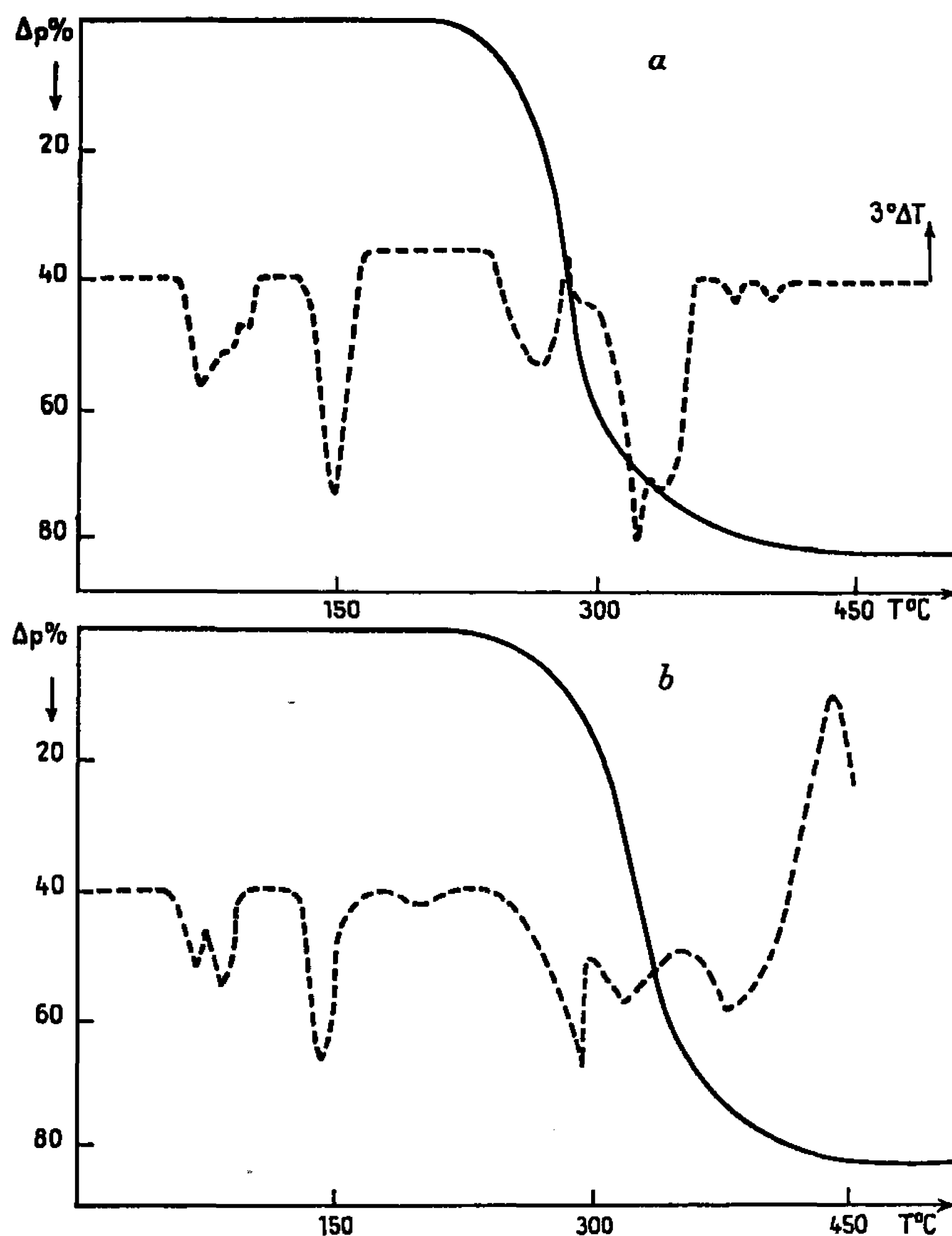


Fig. 3. — Caprate I.

----- A. T. D.      a : sous gaz neutre.  
 ————— A. T. G.      b : air.

sont toutes différentes. A l'air, la perte de poids correspond à l'hypothèse de la présence de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , mais les rayons X révèlent des résidus  $\text{X}_1$  et  $\text{Y}_1$  non identifiés. Sous gaz neutre, la perte de poids est toujours inférieure

TABLEAU I.

Composés.	Résidus examinés aux rayons X.	
	Air.	Gaz neutre.
Acétate.....	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{MnO}$
Pélargonate {	simple.....	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
	complexe.....	$\text{X}_1$
Caprate {	simple.....	$\text{MnO} + \text{phase amorphe}$
	complexe.....	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
	$\text{Y}_1$	$\text{Y}_2$



à la perte théorique attendue pour un des oxydes possibles. Pour le pélar-gonate complexe sous azote, cette remarque nous conduit à admettre la présence d'une phase amorphe à côté de l'oxyde  $\text{MnO}$ , seul détecté aux rayons X. Voici les distances réticulaires relevées pour ces résidus non identifiés.

Corps  $X_1$  : FFF 5,66; f 3,04; f 2,59; F 2,48; f 2,36; F 2,28; f 2,14; f 2,07; f 1,91; FF 1,86; f 1,51; f 1,48; f 1,43; f 1,41; f 1,37; f 1,31 Å.

Corps  $Y_1$  : FFF 5,59; ff 4,53; f 2,83; f 2,64; f 2,47; f 2,27; f 2,07; f 1,86; ff 1,52; f 1,50; f 1,47; f 1,23 Å.

Corps  $Y_2$  : FF 7,13; FFF 5,71; f 5,39; F 4,62; F 3,54; FF 2,66; F 2,51; F 2,42; FF 2,29; FF 1,88; f 1,78; FF 1,47 Å.

La présence d'accidents sur les thermogrammes des échantillons du groupe complexe nous a amenés à faire des trempes au cours de décomposition. A l'air, pour les deux groupes, l'observation aux rayons X révèle la présence de  $\text{MnO}$  sur les diagrammes dès  $300^\circ$  et il y a une influence ultérieure de l'oxygène qui conduit aux composés  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en fin de décomposition. Sous azote dans le cas du perlagonate complexe, des trempes ont été faites aux limites du domaine d'existence de la phase intermédiaire supposée, environ  $385-430^\circ$ . Les diagrammes montrent la superposition de  $\text{MnO}$  et d'un autre spectre dont voici les distances réticulaires : f 11,98; f 8,12; f 4,87; f 3,97; f 2,94 Å. Cette phase intermédiaire est probablement à l'origine de la phase amorphe détectée par thermogravimétrie dans le résidu de décomposition.

L'analyse thermique différentielle effectuée parallèlement à la thermogravimétrie suivant la technique exposée précédemment <sup>(\*)</sup> confirme la distinction en deux groupes, simple et complexe, mais montre de plus, surtout dans le cas des caprates (*fig. 3*) que le processus de décomposition n'est jamais simple.

(\*) Séance du 28 mars 1966.

(<sup>1</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>me</sup> Madeleine Bonnet.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1076.

(<sup>3</sup>) J. L. DORÉMIEUX et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3184.



**CHIMIE MINÉRALE.** — *Sur la présence de l'ion  $\text{UO}_2^+$  dans les systèmes : uranium-oxygène et uranium-oxygène-calcium.* Note (\*) de MM. **JEAN-MARIE LEROY** et **GABRIEL TRIDOT**, transmise par M. Georges Champetier.

Les mesures magnétiques confirment la présence d'uranium pentavalent dans l'hémipentoxyde. La détermination expérimentale de la susceptibilité magnétique de l'ion  $\text{UO}_2^+$  permet sa mise en évidence, montre son rôle prépondérant dans les oxydes compris entre  $\text{UO}_{2,50}$  et  $\text{UO}_{2,66}$  ( $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) et dans certains oxydes mixtes du système uranium-oxygène-calcium ( $\text{CaUO}_{3,66}$ ;  $\text{CaUO}_{3,50}$ ;  $\text{CaU}_2\text{O}_7$ ), et exclut la présence d'uranium tétravalent dans ces composés.

L'étude magnétochimique de l'hémipentoxyde d'uranium  $\text{U}_2\text{O}_5$ , préparé par action du sulfure d'hydrogène à température voisine de l'ambiante sur  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3\alpha$  et  $\text{UO}_3$  amorphe <sup>(1)</sup> a permis de confirmer le degré d'oxydation 5 de l'uranium dans cet oxyde, de déterminer la susceptibilité magnétique de l'ion  $\text{UO}_2^+$  et, par conséquent, d'examiner la présence de cet ion dans les systèmes uranium-oxygène et uranium-oxygène-calcium.

La susceptibilité magnétique est mesurée, en fonction de la température, suivant la méthode de Faraday. La courbe 1 de la figure 1 représente les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de  $\text{U}_2\text{O}_5$ , corrigée du diamagnétisme des ions, en fonction de la température absolue. Le point B, à la température de 525°K, correspond à la dismutation de l'oxyde  $\text{U}_2\text{O}_5$  en deux phases  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  et confirme nos résultats d'analyses thermique différentielle et cristallographique <sup>(1)</sup>. La droite AB montre que  $\text{U}_2\text{O}_5$  suit la loi de Curie-Weiss avec une constante  $\Delta = 195 \pm 5^\circ\text{K}$  et un moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}} = 1,47 \pm 0,02 \mu_B$  par ion uranium. Cette valeur expérimentale indique que l'uranium est pentavalent dans l'hémipentoxyde et que l'électron célibataire doit être dans la configuration  $5f^1$ .

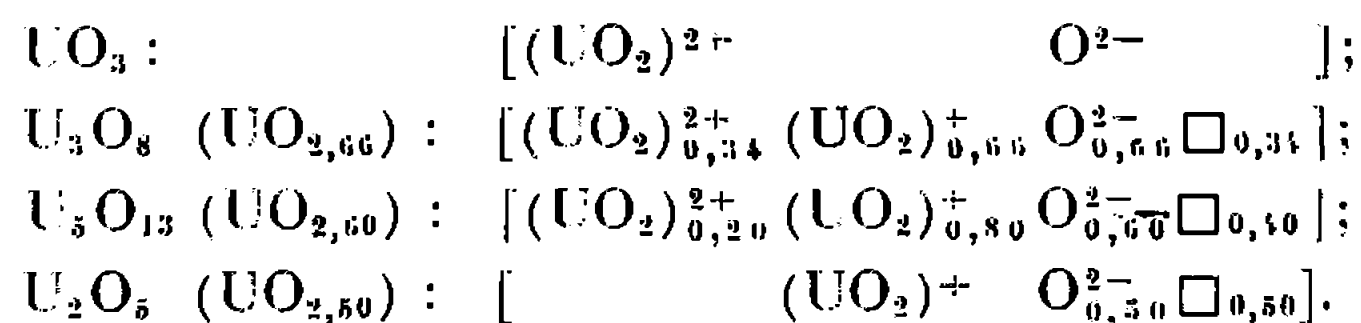
Possédant la valeur expérimentale du moment magnétique effectif de l'ion  $\text{UO}_2^+$  il nous a paru intéressant de déterminer, par magnétochimie, les divers degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes compris entre  $\text{UO}_{2,25}$  et  $\text{UO}_{2,66}$ . Les courbes 2, 3 et 4 de la figure 1 représentent respectivement les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_5\text{O}_{13}$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  par ion uranium, corrigée du diamagnétisme des ions. Les trois oxydes suivent la loi de Curie-Weiss, le tableau suivant rassemble les divers résultats :

$\text{U}_3\text{O}_8$ ( $\text{UO}_{2,66}$ ) :	$\Delta = 175 \pm 5^\circ\text{K}$ ,	$\mu = 1,39 \pm 0,02 \mu_B$ par ion uranium :
$\text{U}_5\text{O}_{13}$ ( $\text{UO}_{2,60}$ ) :	$\Delta = 275 \pm 5^\circ\text{K}$ ,	$\mu = 1,62 \pm 0,02$ " " " :
$\text{U}_2\text{O}_5$ ( $\text{UO}_{2,50}$ ) :	$\Delta = 195 \pm 5^\circ\text{K}$ ,	$\mu = 1,47 \pm 0,02$ " " " :
$\text{U}_4\text{O}_9$ ( $\text{UO}_{2,25}$ ) :	$\Delta = 145 \pm 5^\circ\text{K}$ ,	$\mu = 3,02 \pm 0,02$ " " " .

La valeur élevée du moment magnétique dans  $\text{U}_4\text{O}_9$  confirme la seule présence de  $\text{U}^{4+}$  dans cet oxyde. Par contre, les valeurs des moments



magnétiques de  $U_3O_8$  et  $U_5O_{13}$  postulent respectivement en faveur des proportions de 4 et 2 atomes d'uranium pentavalent par atome d'uranium hexavalent. En faisant apparaître les ions  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2^{+}$  correspondant respectivement aux degrés d'oxydation 5 et 6 de l'uranium ces oxydes s'écrivent de la façon suivante :



Nos mesures magnétiques sur  $U_3O_8$  et  $U_5O_{13}$  concordent avec celles de Dawson et Lister <sup>(2)</sup> qui examinèrent par magnétochimie les oxydes

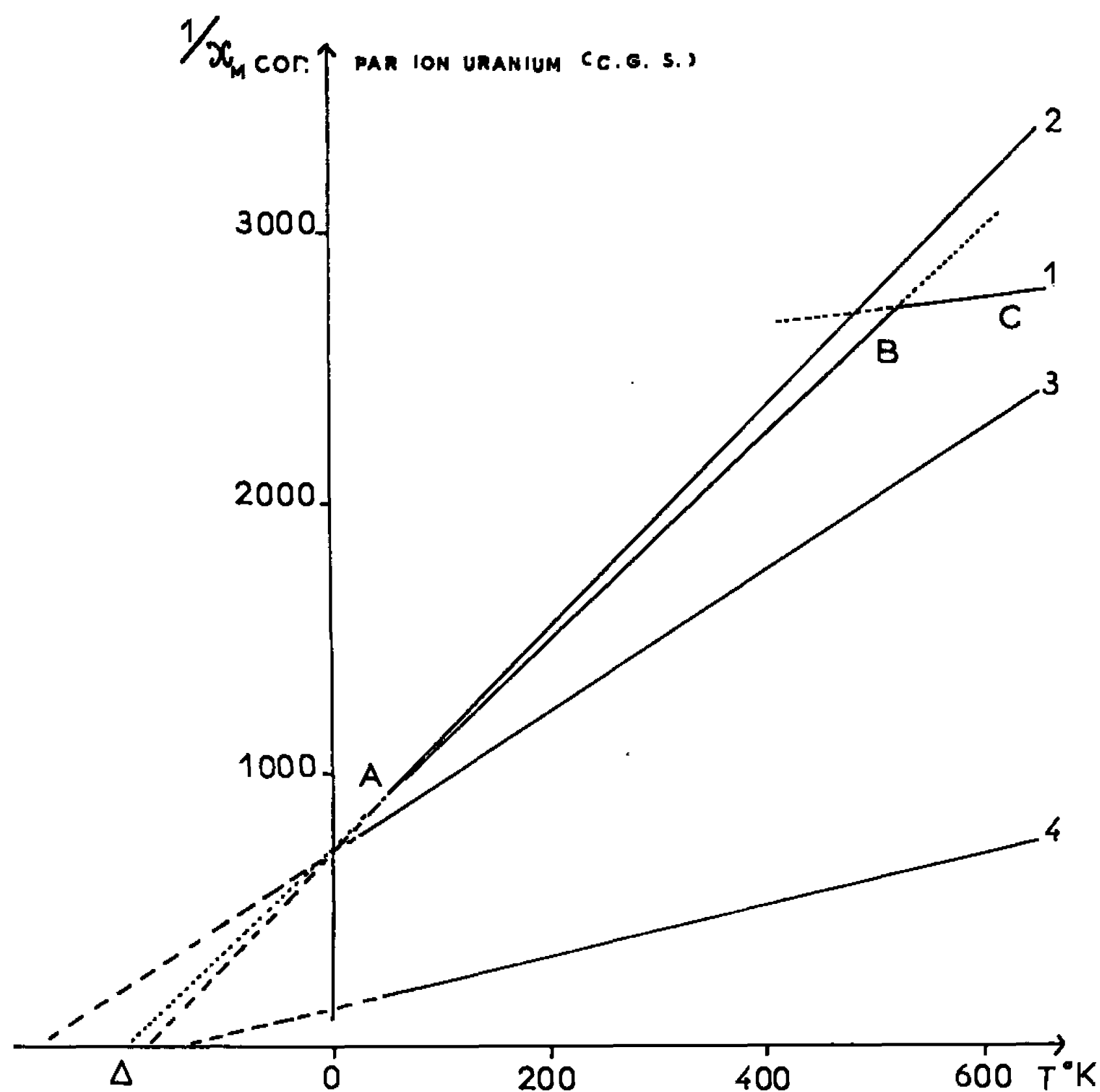


Fig. 1.

d'uranium; par contre, nos valeurs sont différentes pour  $U_2O_5$  et  $U_5O_{13}$ . Nous pensons en trouver l'explication dans le fait que ces auteurs ont effectué leurs mesures sur des mélanges d'oxydes de composition globale  $UO_{2,50}$  et  $UO_{2,60}$  et non sur la phase correspondant à chacune de ces compositions.

« L'uranate de calcium »,  $CaUO_3$ , étant un oxyde double qu'on doit formuler  $Ca(UO_2)O_2$ , il nous a paru intéressant, en raison des analogies



de structures entre  $\text{UO}_3\alpha$  et  $\text{CaUO}_4$ , de comparer les phases isolées au cours de leurs réductions  $[(^3), (^4)]$ . Les courbes 1, 2, 3 et 4 de la figure 2 représentent respectivement l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de :  $\text{CaUO}_4$ ,  $\text{CaUO}_{3,66}$ ,  $\text{CaUO}_{3,50}$  et  $\text{CaU}_2\text{O}_6$ , corrigée du diamagnétisme des ions. La courbe 1 correspondant à  $\text{CaUO}_4$  est parallèle à l'axe des températures avec une susceptibilité magnétique d'environ  $205 \cdot 10^{-6}$  C. G. S. (correction faite du diamagnétisme des ions). Ce faible paramagnétisme indépendant de la température a été déjà

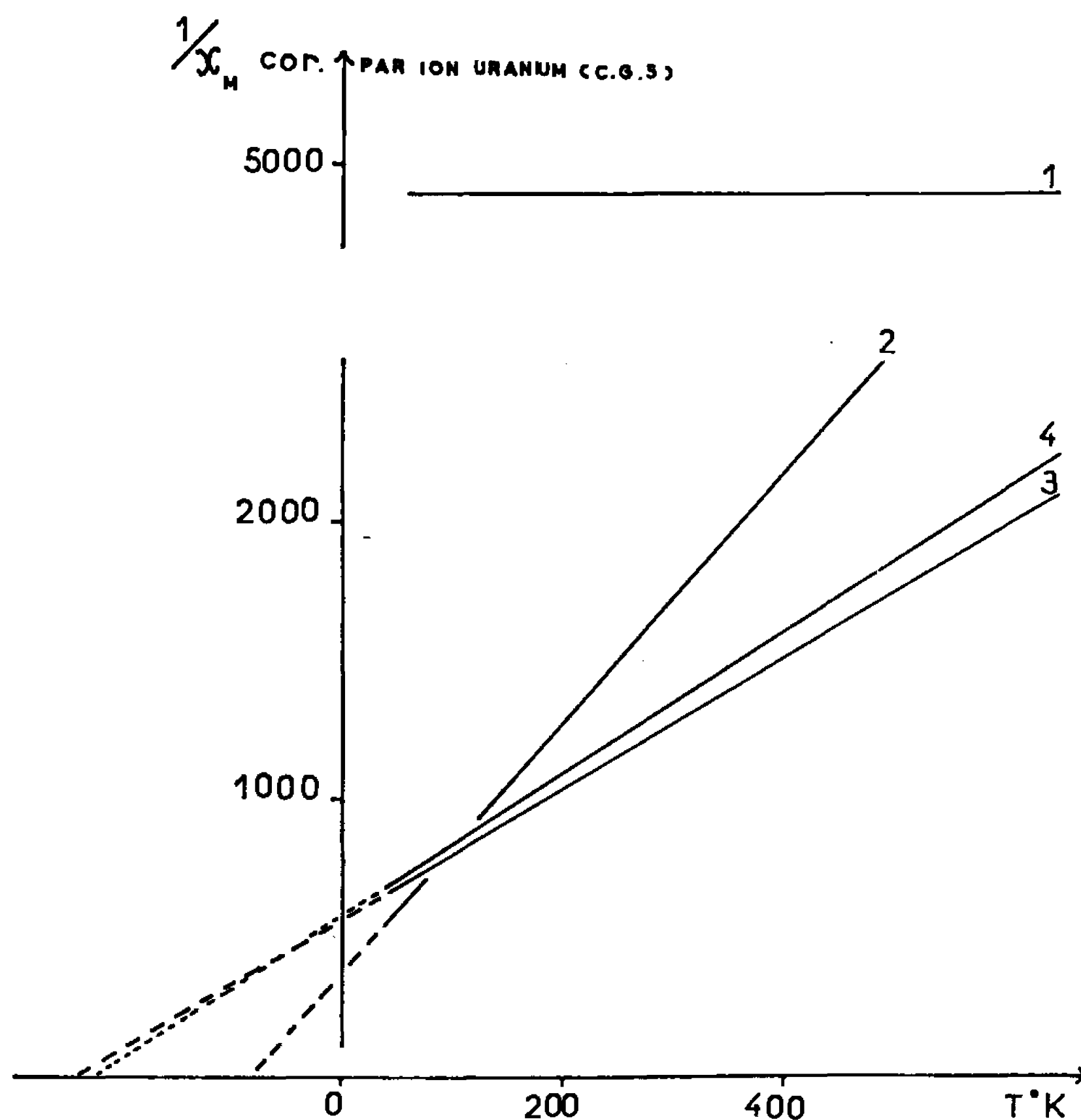


Fig. 2.

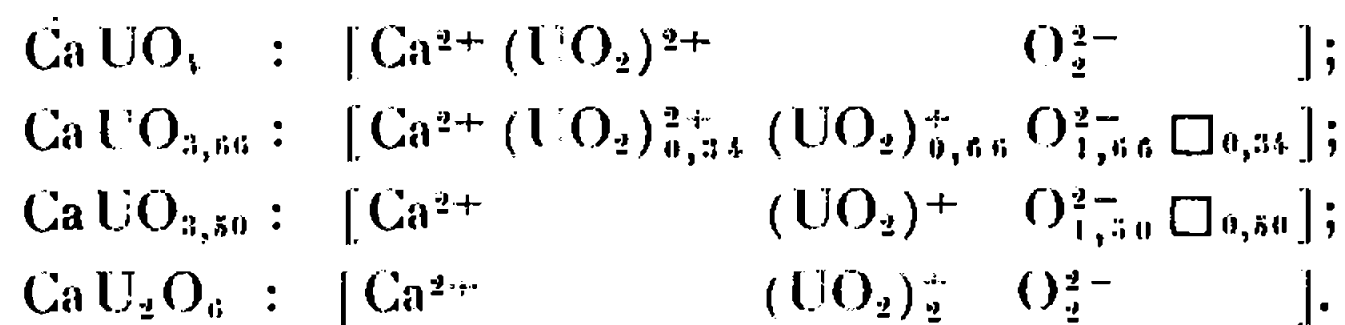
remarqué dans certains composés d'uranium hexavalent  $(^3)$ . Les oxydes doubles  $\text{CaUO}_{3,66}$ ,  $\text{CaUO}_{3,50}$  et  $\text{CaU}_2\text{O}_6$  suivent la loi de Curie-Weiss, le tableau suivant rassemble les divers résultats :

$\text{CaUO}_4$	:	$\chi_M = 205 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. par ion uranium ;
$\text{CaUO}_{3,66}$	:	$\Delta = 80 \pm 5^\circ \text{K}$ , $\mu = 1,33 \pm 0,02 \mu_B$ par ion uranium ;
$\text{CaUO}_{3,50}$	:	$\Delta = 240 \pm 5^\circ \text{K}$ , $\mu = 1,83 \pm 0,02$ " " " ;
$\text{CaU}_2\text{O}_6$	:	$\Delta = 226 \pm 5^\circ \text{C}$ , $\mu = 1,76 \pm 0,02$ " " " .

Les mesures magnétiques confirment les analogies entre  $\text{CaUO}_{3,66}$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ , d'une part et  $\text{CaUO}_{3,50}$ ,  $\text{CaU}_2\text{O}_6$  et  $\text{U}_2\text{O}_5$ , d'autre part. En se basant sur la structure de  $\text{CaUO}_{3,50}$   $(^6)$  et se référant à celles que nous proposons



pour les oxydes d'uranium il est possible de formuler les oxydes mixtes d'uranium et de calcium en faisant apparaître l'ion  $\text{UO}_2^+$  dans cette filiation :



*En conclusion*, les mesures magnétiques confirment la présence d'uranium pentavalent dans l'hémipentaoxyde. La détermination expérimentale de la susceptibilité magnétique de l'ion  $\text{UO}_2^+$  permet sa mise en évidence, montre son rôle prépondérant dans les oxydes compris entre  $\text{UO}_{2,50}$  et  $\text{UO}_{2,66}$  ( $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) et dans certains oxydes mixtes du système uranium-oxygène-calcium ( $\text{CaUO}_{3,66}$ ;  $\text{CaUO}_{3,50}$ ;  $\text{CaU}_2\text{O}_6$ ) et exclut la présence d'uranium tétravalent dans ces composés.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) J. M. LEROY et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 262, 1966, p. 114.

(<sup>2</sup>) DAWSON et LISTER, *J. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2181.

(<sup>3</sup>) J. C. BOBO, *Thèse de Docteur ès Sciences*, Paris, 1964.

(<sup>4</sup>) J. M. LEROY, *Thèse de Docteur ès Sciences*, Lille, 1966.

(<sup>5</sup>) TILK et KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 240, 1939, p. 355.

(<sup>6</sup>) ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 265 et 281.

(Chimie minérale appliquée, Faculté des Sciences,  
104, rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'action de l'anhydride sulfureux sur le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale.*  
Note (\*) de M. LÉON DAVIGNON, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude chimique et cinétique de l'action de l'anhydride sulfureux sur le titane, le zirconium, le hafnium, le niobium et le tantale montre que cette action se rapproche sensiblement de celle de l'oxygène pur. La réaction de l'anhydride sulfureux avec le vanadium donne d'abord l'oxyde  $V_2O_5$  qui est ensuite réduit en oxyde  $V_2O_4$ .

L'essentiel de la littérature se limite à l'action de l'anhydride sulfureux sur le zirconium (<sup>1</sup>). C'est d'ailleurs la seule référence citée par le *Traité de Chimie minérale* de Pascal (<sup>2</sup>) où il est dit : « On peut penser que l'anhydride sulfureux réagit sur le hafnium comme sur le zirconium ».

Nous avons exposé dans une Note précédente (<sup>3</sup>) les résultats de l'action de l'oxygène pur sur ces métaux; il nous a paru intéressant de les comparer avec ceux que nous avons obtenus dans la présente étude.

Les échantillons de poudres métalliques ont été les mêmes, c'est-à-dire d'une pureté de 99,9 % et d'un diamètre de particules compris entre 15 et 35  $\mu$ .

L'attaque par l'anhydride sulfureux pur et sec a été suivie par thermogravimétrie et à l'aide des rayons X.

*Étude chimique.* — L'analyse thermogravimétrique a été faite en montée linéaire de température à la vitesse de 300°C/h. L'ensemble des résultats de cette analyse et de ceux des analyses aux rayons X fait l'objet du tableau I.

TABLEAU I.

Métal.	Température de début de réaction (°C).	% d'augmentation de masse.	Produit final.	% théorique.
Titane.....	535	66,2	TiO <sub>2</sub> rutile	66,7
Zirconium.....	250	32	ZrO <sub>2</sub> monocl.	35
Hafnium.....	480	17,2	HfO <sub>2</sub> »	17,9
Vanadium.....	440	62	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62,8
Niobium.....	345	42,2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43
Tantale.....	470	21,2	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22

On voit, d'après ce tableau, que l'action de l'anhydride sulfureux sur chacun des métaux s'identifie à une réaction d'oxydation qui conduit à l'oxyde supérieur, sauf pour le vanadium. Cette action oxydante de l'anhydride sulfureux est, pour le titane, le zirconium, le hafnium, le niobium et le tantale semblable à celle de l'oxygène pur (<sup>4</sup>).

*L'action de l'anhydride sulfureux sur le vanadium* présente un aspect très particulier. Dans nos conditions expérimentales la vitesse de la réaction est pratiquement constante de 5 à 50 % de la transformation, c'est-à-dire



de 460 à 640°C; au-delà de cette température la vitesse diminue progressivement. Les analyses aux rayons X, effectuées au cours de la réaction, nous ont donné les résultats suivants :

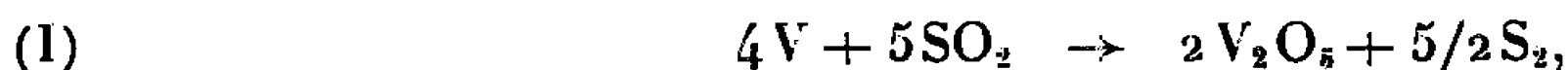
— à 20 % de la transformation les spectres ne présentent que les raies de l'oxyde  $V_2O_5$  (avec celles bien entendu du vanadium qui n'a pas réagi);

— à 30 % les raies de l'oxyde  $V_2O_5$  commencent à apparaître en plus de celles de l'oxyde  $V_2O_4$ ;

— à 50 % les raies de l'oxyde  $V_2O_5$  ont disparu et il n'y a plus sur les spectres que celles de l'oxyde  $V_2O_4$  et du vanadium.

Ces résultats nous permettent de proposer les conclusions suivantes :

1° Nous avons, comme schémas réactionnels, successivement :



2° Nous pouvons dire que jusqu'à 20 % de la transformation, à 510°C, la réaction (II) ne se manifeste pas; au-delà et jusqu'à 30 %, à 550°C, la vitesse de cette réaction (II) est encore lente par rapport à la réaction (I). A mesure que la température s'élève la vitesse de la réaction (II) augmente, celle de la réaction (I) diminue puisqu'à 50 % de la transformation on ne trouve plus les raies de l'oxyde  $V_2O_5$  dans les spectres.

Pourquoi observe-t-on une diminution de la vitesse de la réaction (I)? On peut avancer comme explication que cette vitesse est liée à la diffusion de l'anhydride sulfureux au travers de la couche de plus en plus épaisse (sur chaque particule supposée sphérique) de l'oxyde  $V_2O_4$  où une partie de l'anhydride sulfureux est utilisée suivant la réaction (II). Cela ne veut pas dire qu'à la limite et au voisinage de l'interface réactionnelle la concentration en  $V_2O_5$  soit nulle, mais elle devient très faible et elle n'est pas décelable aux rayons X.

C'est donc en définitive la diffusion de l'anhydride sulfureux au niveau de l'interface : oxyde  $V_2O_5$ -métal qui réglerait la vitesse de la transformation.

*Étude cinétique.* — Les résultats se rapprochent beaucoup de ceux obtenus dans l'action de l'oxygène pur (<sup>3</sup>). Il ne nous a été possible d'effectuer cette étude que dans le cas du titane, du niobium et du tantale; quant aux autres métaux les résultats trop dispersés ne nous ont pas permis de conclure.

Les réactions ont été observées en isothermes pour différentes températures sous courant d'anhydride sulfureux avec un débit de 1 l/h environ.

Les courbes de transformation se traduisent de la manière suivante :

Pour le titane, la loi de diffusion relative aux particules sphériques, telle que  $\alpha - (3/2)\alpha^{2/3} = Kt$  ( $\alpha$ , fraction non transformée;  $t$ , temps;



K, constante apparente de vitesse) est parfaitement suivie. La variation de la constante de vitesse avec la température nous donne comme énergie d'activation 59,5 kcal.mole<sup>-1</sup>.

*Pour le niobium*, nous avons la même allure sigmoïde des courbes qu'avec l'oxygène et la loi :  $1 - \alpha^{1/3} = k_1 t$  s'applique correctement de 20 à 95 % de la transformation. L'énergie d'activation est de 49,5 kcal.mole<sup>-1</sup>.

*Pour le tantale*, la même loi :  $1 - \alpha^{1/3} = k_1 t$  est parfaitement suivie de 5 à 95 % de la transformation. L'énergie d'activation est de 61,3 kcal.mole<sup>-1</sup>.

Notre étude apporte donc des éléments nouveaux qui nous permettent de comparer l'action de l'anhydride sulfureux sur le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale. Nos résultats montrent que cette action est une réaction d'oxydation semblable à celle de l'oxygène pur, sauf en ce qui concerne le vanadium. Pour ce métal, nous avons mis en évidence le fait qu'on obtient d'abord l'oxyde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui est ensuite réduit en oxyde V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(<sup>1</sup>) E. T. HAYES, A. H. ROBERSON et R. H. ROBERTSON, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 316.

(<sup>2</sup>) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, IX, 1963, p. 409 et 909.

(<sup>3</sup>) L. DAVIGNON, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1321.

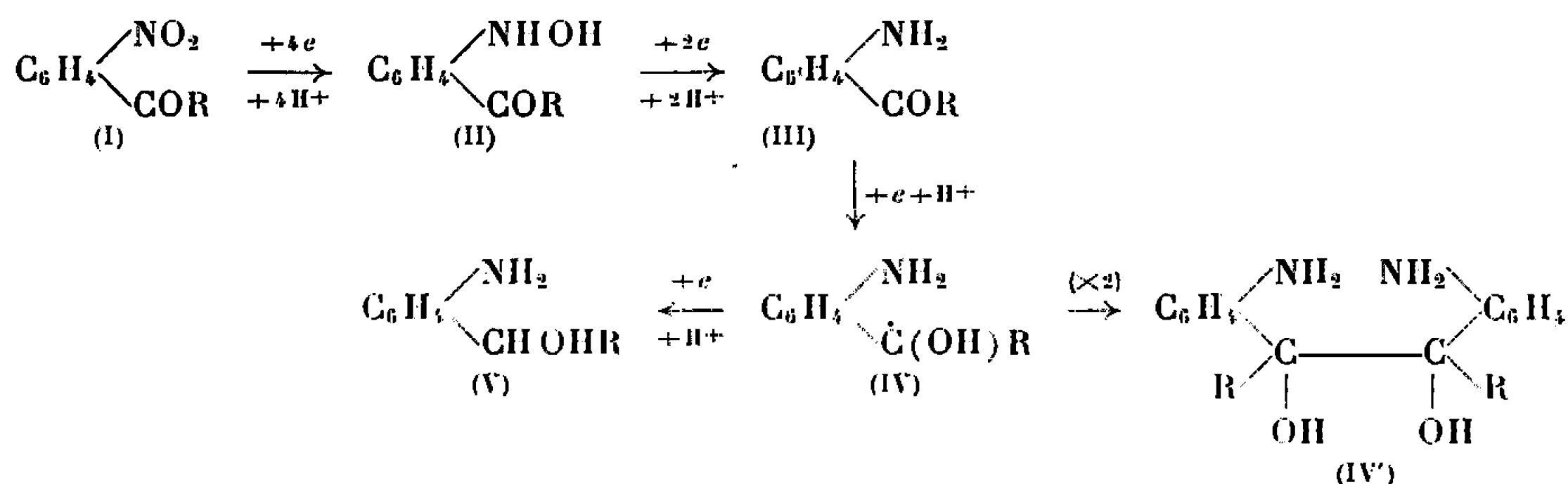
(Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences,  
12, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, de l'o-nitrobenzaldéhyde et des nitroacétophénone*s. Note (\*) de M. MICHEL LE GUYADER, présentée par M. Paul Pascal.

La réduction électrochimique, à potentiel contrôlé et sur cathode de mercure de l'o-nitrobenzaldéhyde et des trois nitroacétophénones permet d'isoler la plupart des produits de réduction prévus. Cette technique ne permet cependant pas une séparation efficace des stades de réduction à 7 et 8 e.

La réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, en milieu acide et sur cathode de mercure, de l'o-nitrobenzaldéhyde et des trois nitroacétophénones peut se faire, théoriquement, selon le schéma général suivant [deux radicaux libres (IV) se condensant en pinacol (IV')] :



En outre, l'hydroxylamine (II) doit pouvoir conduire :

- a. à des produits cyclisés du type anthranile, lorsque les groupes  $\text{—NO}_2$  et  $\text{—COR}$  sont situés en ortho l'un de l'autre;
- b. si la position para du groupement  $\text{—NHOH}$  est libre, et si les conditions expérimentales sont favorables, à l'aminophénol correspondant, résultant de la transposition de Gattermann.

1. RÉDUCTIONS A QUATRE ÉLECTRONS. — 1° La métanitroacétophénone [dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N} + \text{éthanol}$  (1/1), à 23°C et au potentiel cathodique  $E = -400 \text{ mV E. C. S.}$ ] conduit à l'hydroxylamino-3 acétophénone, caractérisée par son isobenzaldoxime ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ) (F 93°C), inconnue à ce jour.

— Cette hydroxylamine peut se transposer ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 25 % en poids, 90°C,  $E = -100 \text{ mV}$ ) en hydroxy-2 amino-5 acétophénone (F 114°C) (1).

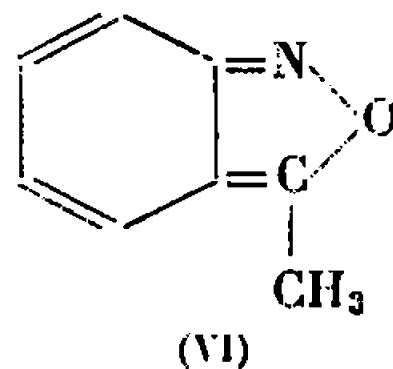
2° La p-nitroacétophénone se réduit en hydroxylamine correspondante dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N} + \text{éthanol}$  (1/1), à 15°C et  $E = -300 \text{ mV}$ .

Cette hydroxylamine a été caractérisée par son isobenzaldoxime ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ) (F 190°C), non signalée dans la littérature.

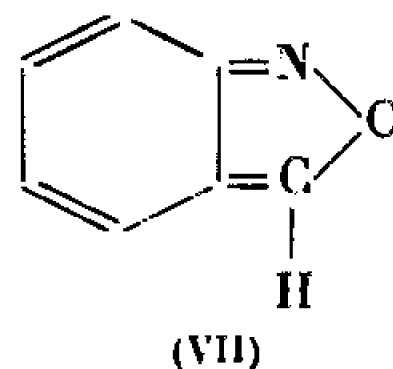
La position para du groupement  $\text{—NO}_2$  étant occupée, il n'est pas possible d'envisager la transposition de Gattermann.



3° L'*o*-nitroacétophénone ne donne jamais lieu à la formation d'hydroxylamine. Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$ , à  $23^\circ\text{C}$  et  $E = -350\text{ mV}$ , le produit de réduction résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupement hydroxylamine et le carbonyle voisin; on obtient le méthyl-3 anthranile ( $\text{É}_1$   $77^\circ\text{C}$ ) <sup>(2)</sup>, qu'on caractérise par son composé d'addition avec le chlorure mercurique ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) ( $F$   $169^\circ\text{C}$ ) <sup>(2)</sup>, et dont la structure résonante est schématisée par la formule (VI).



4° L'*o*-nitrobenzaldéhyde conduit de même, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N} + \text{éthanol}$  (1/1), à  $25^\circ\text{C}$ , et  $E = -200\text{ mV}$ , à l'anthranile ( $\text{É}_3$   $77-78^\circ\text{C}$ ) <sup>(3)</sup> de formule limite (VII), qu'on caractérise par son produit d'addition avec  $\text{HgCl}_2$  ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) ( $F$   $178^\circ\text{C}$ ) <sup>(3)</sup>.



*Remarques.* — *a.* Ni l'*o*-nitroacétophénone, ni l'*o*-nitrobenzaldéhyde ne conduisent, dans les conditions de la transposition de Gattermann ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 50 % en poids;  $t > 80^\circ\text{C}$ ,  $E = -100\text{ mV}$ ), à l'aminophénol correspondant; on isole toujours le méthyl-3 anthranile ou l'anthranile.

*b.* Le cycle des anthraniles s'ouvre très facilement, car la réduction reprend à froid à un potentiel plus négatif.

2. RÉDUCTIONS A SIX ÉLECTRONS. — Les trois amines-cétones sont obtenues par réduction des dérivés nitrés correspondants, dans les conditions suivantes :  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N} + \text{éthanol}$  (1/1), température ambiante, potentiel voisin de  $-800\text{ mV}$  :

- la *m*-aminoacétophénone ( $-800\text{ mV}$ ) fond à  $96^\circ\text{C}$  <sup>(4)</sup>;
- la *p*-aminoacétophénone ( $-780\text{ mV}$ ) fond à  $105^\circ\text{C}$  <sup>(5)</sup>;
- l'*o*-aminoacétophénone ( $-850\text{ mV}$ ) distille à  $105^\circ\text{C}$  sous 3 mm de mercure <sup>(6)</sup>. Le spectre infrarouge du produit fraîchement distillé, en solution dans  $\text{CCl}_4$ , présente deux bandes NH à  $3500$  et  $3344\text{ cm}^{-1}$  et une bande  $\text{C}=\text{O}$  à  $1650\text{ cm}^{-1}$ . La référence <sup>(7)</sup> indique :  $3500$ ,  $3343$  et  $1649\text{ cm}^{-1}$ .

*Remarques.* — 1° Dans les trois cas précédents, il est nécessaire d'opérer, aux potentiels indiqués, sous une densité de courant très faible ( $10^{-3}\text{ A/cm}^2$ ), sinon la réduction dépasse le stade à 6 électrons et l'on obtient un mélange d'amine-cétone et de produits de réduction du groupe carbonyle.

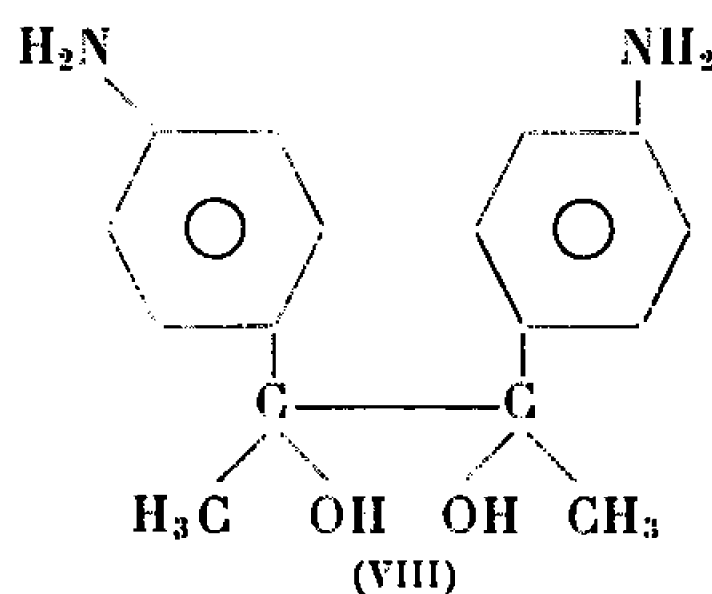


2° L'orthonitrobenzaldéhyde présente bien, en coulométrie, un stade de réduction à 6 *e*; mais la réduction préparative, effectuée en milieu acide, conduit à un mélange de produits condensés (<sup>8</sup>). En milieu neutre ou basique, la réduction ne s'arrête pas au stade à 6 *e*, la vague à 8 *e* étant trop rapprochée de la précédente.

3. RÉDUCTIONS DU GROUPE  $\text{>C=O}$ . — La réduction en deux étapes du groupement carbonyle en radical libre  $\text{>}\dot{\text{C}}\text{—OH}$ , puis en alcool, est plus délicate, soit que les vagues à 7 et 8 *e* soient trop rapprochées, soit que le stade ultime de réduction ne puisse être atteint par suite de la décharge des protons.

1° La *m*-nitroacétophénone, réduite dans les conditions suivantes :  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N} + \text{éthanol}$  (2/1); 23°C; — 950 mV, conduit directement à l'(amino-3 phényl)-1 éthanol-1 (F 62°C) (<sup>9</sup>). (Spectre infrarouge dans  $\text{CCl}_4$  :  $\nu_{\text{OH}} = 3\,616\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NH}} = 3\,479$  et  $3\,395\text{ cm}^{-1}$ .) Le stade à 7 *e* n'est observé, ni en polarographie, ni en coulométrie, quel que soit le pH de la solution.

2° Par contre, la réduction coulométrique de la *p*-nitroacétophénone, effectuée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N} + \text{éthanol}$  (1/1), à 23°C et — 900 mV, ne dépasse pas 6,70 *e*. La même opération, effectuée sur des quantités plus importantes de dérivé nitré, en milieu chlorhydrique et à — 1100 mV permet d'isoler un produit fondant à 250°C (avec décomposition) et dont l'analyse correspond au bis-(*p*-aminophényl)-2.3 butanediol-2.3 (<sup>10</sup>) de formule (VIII).



Toutes les tentatives pour obtenir l'amine-alcool à 8 *e*, en jouant sur le pH de l'électrolyte ou sur le potentiel de réduction, ont été infructueuses. Les mêmes difficultés ont été rencontrées par Allen (<sup>10</sup>) qui a obtenu presque exclusivement le pinacol.

3° La réduction du groupe carbonyle de l'*o*-nitroacétophénone présente des caractères sensiblement analogues.

A — 900 mV, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N} + \text{éthanol}$  (1/1) et à 23°C, l'étude coulométrique conduit à un résultat de 6,90 *e*.

Nous n'avons pu, cependant, mettre en évidence le pinacol correspondant, probablement par suite de l'extrême instabilité de ce composé. En milieu sulfurique, à — 900 mV, ou en milieu chlorhydrique, à — 1100 mV,



on obtient essentiellement deux produits; l'un fond vers 70°C, l'autre vers 210°C, mais leur analyse ne correspond à aucun produit défini.

Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N} + \text{éthanol (1/1)}$ , à 23°C et  $-1100 \text{ mV}$  (l'étude coulométrique est alors impossible, par suite de la décharge des protons), nous avons pu isoler, à côté des produits précédents, de faibles quantités d'(amino-2 phényl)-1 éthanol-1 ( $\text{É. } 130^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} 1,5839$ ) <sup>(11)</sup>. (Spectre infrarouge dans  $\text{CCl}_4$  :  $\nu_{\text{OH}} = 3609 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NH}} = 3478$  et  $3384 \text{ cm}^{-1}$ .)

4° L'o-nitrobenzaldéhyde, comme la m-nitroacétophénone, se réduit directement à 8 e. A  $-950 \text{ mV}$ , dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 2 \text{ N} + \text{éthanol (1/1)}$  et à 23°C, on obtient l'alcool amino-2 benzylique ( $\text{F } 84^\circ\text{C}$ ) <sup>(12)</sup>. (Spectre infrarouge dans  $\text{CCl}_4$  :  $\nu_{\text{OH}} = 3613 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NH}} = 3473$  et  $3386 \text{ cm}^{-1}$ .)

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(1) L. GATTERMANN, *Ber.*, 29, 1896, p. 3034.

(2) E. BAMBERGER et F. ELGER, *Ber.*, 36, 1903, p. 1611.

(3) E. BAMBERGER et E. DEMUTH, *Ber.*, 36, 1903, p. 829.

(4) C. S. MARVEL, R. E. ALLEN et C. G. OVERBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1088.

(5) A. W. CHAPMAN, *J. chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2819.

(6) M. T. BOGERT et F. P. NABENHAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 1703.

(7) A. N. HAMBLY et J. BONNYMAN, *Aust. J. chem.*, 11, 1958, p. 529.

(8) E. BAMBERGER, *Ber.*, 60, 1927, p. 314.

(9) C. S. MARVEL et C. G. OVERBERGER, *J. Amer. chem. Soc.*, 68, 1946, p. 185.

(10) M. J. ALLEN et A. H. CORWIN, *J. Amer. chem. Soc.*, 72, 1950, p. 114.

(11) TADEUSZ LESNIAK, *Roczniki Chem.*, 36, 1962, p. 1737.

(12) G. H. COLEMAN et H. L. JOHNSON, *Org. synth.*, 21, 1941, p. 10.

(Laboratoire de Chimie analytique,  
Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le rôle des halogénures métalliques et des solvants dans la réaction des organocadmiens sur les chlorures d'acides.* Note (\*) de M. JACQUES MICHEL et M<sup>me</sup> ERICA HENRY-BASCH, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la réaction des chlorures d'acides sur les organocadmiens permet de proposer une explication du rôle des halogénures métalliques et des solvants, faisant intervenir une catalyse acide par les halogénures métalliques.

Les observations faites au cours de l'étude de l'action des organocadmiens sur les chlorures d'acides nous ont amenés à essayer de préciser le rôle des halogénures et celui du solvant dans cette réaction.

Ces réactions présentent, en effet, un intérêt particulier, les chlorures d'acides étant exceptionnellement des composés susceptibles de réagir même avec les cadmiens purs, exempts d'halogénure métallique.

Précisons toutefois les possibilités réactionnelles et rappelons d'abord que ces réactions ont été effectuées, le plus souvent, dans l'éther ou dans le benzène; ce dernier solvant étant en principe préférable, pour éviter la coupure de l'éther par les chlorures d'acides. Cette précaution n'est cependant vraiment utile qu'avec les solvants plus basiques que l'éther ordinaire (T.H.F., etc.).

Remarquons enfin qu'il faut distinguer les chlorures d'acides aliphatiques ou aromatiques. Les premiers donnent encore de bons rendements en cétone, avec les cadmiens purs, bien que la réaction semble plus lente à démarrer, tandis que le chlorure de benzoyle, par exemple, toujours moins réactif, ne réagit pas sur les dialcoylcadmium purs, mais assez bien avec les cadmiens usuels (<sup>1</sup>).

Nous avons d'abord utilisé le chlorure de benzoyle, en solution étherée, les concentrations étant sensiblement molaires et le temps de réaction 45 mn à 35°.

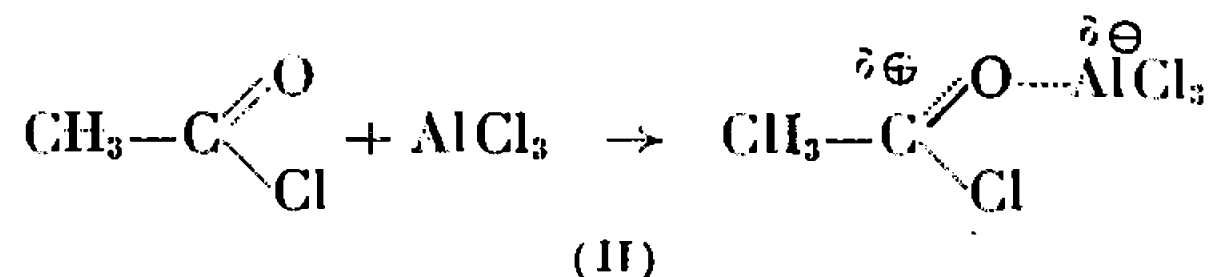
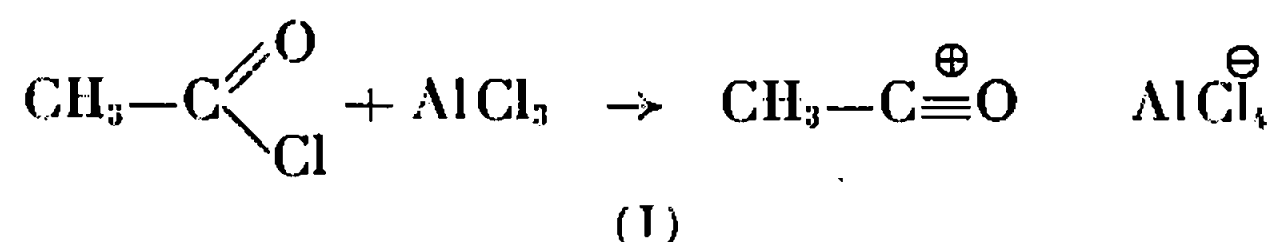
Dans ces conditions le dibutyleadmium pur ne donne pas de valérophénone. En présence de  $MgBr_2$  ou  $ZnBr_2$ , on retrouve le rendement de 20 % que donnerait le cadmien usuel (renfermant  $MgBr_2$ ). En présence de  $LiBr$ , le rendement n'est que de 5 %.

L'addition de  $AlCl_3$  active aussi la réaction. Dans les mêmes conditions, mais en solution dans le cyclohexane (l'éther étant alors susceptible de réagir) le rendement en valérophénone est alors de 50 %. L'activation supérieure peut résulter de la nature différente de l'halogénure et du changement de solvant.

Le rôle activant des halogénures étant aussi établi avec les chlorures d'acides aliphatiques (<sup>1</sup>), nous avons étudié, pour essayer de préciser le rôle des halogénures, la réaction du dibutyleadmium sur le chlorure d'acétyle, dont on a isolé récemment les complexes d'addition avec



$\text{AlCl}_3$  [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. On peut en effet penser que l'activation par les halogénures résulte d'une catalyse acide par attaque initiale de l'halogénure sur le chlorure d'acide. Celle-ci peut porter sur l'oxygène ou sur le chlore.



Nous avons pu préparer le complexe ionique (I) très simplement par action directe de  $\text{CH}_3\text{COCl}$  sur  $\text{AlCl}_3$ , sans solvant. C'est un solide blanc (F 65°) dans lequel la bande  $\text{C}=\text{O}$  du chlorure d'acide a disparu et se trouve remplacée par une bande à  $2305\text{ cm}^{-1}$  que Susz attribue à  $\text{C}^{\oplus} \equiv \text{O}$  (<sup>2</sup>). Ce complexe reste sous cette forme par dissolution dans le nitrobenzène. Par dissolution dans le chloroforme, moins polaire, il donne le complexe (II) caractérisé par une nouvelle bande à  $1598\text{ cm}^{-1}$  (<sup>3</sup>).

En présence de ces deux complexes nous avons observé que le dibutylcadmium pur conduit rapidement à la cétone attendue avec des rendements comparables.

Nous avons utilisé successivement ces deux complexes dans une réaction compétitive entre le dibutyleadmium et le benzène, ou le mésitylène, présents en quantité équivalente, mais le complexe étant lui-même en quantité déficitaire. La réaction a été effectuée dans l'hexane pendant 30 mn à 25° :

Complexe : 0,1 mole; hydrocarbure aromatique : 0,2 mole;  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cd}$  : 0,1 mole.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Réactifs.	Produits obtenus.	Rendements ( % ) obtenus dans le cas des deux complexes.	
		$\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus} \text{AlCl}_4^{\ominus}$ (I)	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O}-\text{AlCl}_3^{\ominus} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ (II)
$\text{But}_2\text{Cd} + \text{benzène} \dots$	Méthylbutylcétone	40	60
	Acétophénone	20	0
$\text{But}_2\text{Cd} + \text{mésitylène} \dots$	Méthylbutylcétone	40	60
	2.4.6-triméthylacétophénone	20	0

Ces résultats confirment la différence entre les deux complexes : le complexe ionique réagit à la manière d'un carbocation, électrophile très puissant, atteignant les deux réactifs de nucléophilie différente : hydrocarbures aromatiques et dibutyleadmium. Le complexe (II), électrophile moins fort, réagit sur le nucléophile le plus fort de façon sélective et conduit à la seule méthylbutylcétone.



Nous avons vérifié que le complexe (II) catalyse aussi la réaction de Friedel dans ces conditions, en l'absence du cadmien.

On peut également en conclure que les deux formes de complexes ionique ou covalent peuvent être responsables de la réaction du cadmien.

Nous avons ensuite étudié la même réaction du dialcoylcadmium sur le chlorure d'acétylène en l'absence de chlorure d'aluminium ou d'un complexe  $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ . Elle est encore possible, dans l'éther par exemple, en présence de  $\text{MgBr}_2$ , soit même encore en présence du seul dibutylcadmium, la réaction étant alors seulement un peu plus lente à démarrer.

On peut penser que dans ces derniers cas,  $\text{MgBr}_2$  ou le dialcoylcadmium lui-même puissent respectivement jouer le rôle de  $\text{AlCl}_3$ .

La catalyse acide peut résulter d'une attaque sur le carbonyle sensible en infrarouge. L'apparition d'une bande vers  $1617 \text{ cm}^{-1}$  peut encore être mise en évidence lorsqu'on met en présence  $\text{CH}_3\text{COCl}$  et  $\text{MgBr}_2$ , bande analogue à celle déjà signalée à diverses reprises lors d'associations de  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{MgBr}_2$  avec divers groupements CO.

Le caractère covalent du complexe ne fait guère de doute dans ces derniers cas :  $\text{MgX}_2$  et  $\text{R}-\text{Cd}-\text{R}$  paraissant peu susceptibles d'arracher un  $\text{X}^\ominus$ , le solvant, peu polaire, ne risquant guère de favoriser la forme ionique, et enfin, la réaction effectuée en présence du benzène, même en prenant le benzène comme solvant, ne donne aucune trace d'acétophénone.

Nous avons enfin utilisé la possibilité du chlorure d'acétylène de réagir sur le dibutylecadmium en l'absence d'halogénure, et en solution dans divers solvants. En opérant en solutions de concentration environ molaires, pendant 15 mn à  $-15^\circ$ , on peut utiliser des solvants même assez basiques sans qu'ils réagissent. Le chlorure d'acétylène et le dibutylecadmium étant en proportions théoriques conduisent alors à la méthylbutyleétone, avec un rendement de 30 % si le solvant est un hydrocarbure (hexane, etc.). Si le solvant est un éther (oxyde d'éthyle T.H.F., glyme, dioxanne) on n'isole que des traces de cétone. Ceci suggère que le dialcoylcadmium, même solvaté par un éther, n'est sans doute pas assez nucléophile pour attaquer facilement le chlorure d'acide, et que la réaction nécessite, pour démarrer, une attaque primaire par le cadmien agissant comme acide de Lewis (plus faible que les halogénures métalliques) sur le chlorure d'acide, pour entraîner la suite réactionnelle. Les solvants basiques peuvent en effet entrer en compétition avec le chlorure d'acide pour complexer le dialcoylcadmium.

(\*) Séance du 14 mars 1966.

(<sup>1</sup>) J. KOLLONITSCH, *Nature*, octobre 1960, p. 140-141.

(<sup>2</sup>) B. P. SUSZ et J. J. WUHRMANN, *Helv. Chim. Acta*, 11, 1957, fasc. IV, p. 971.

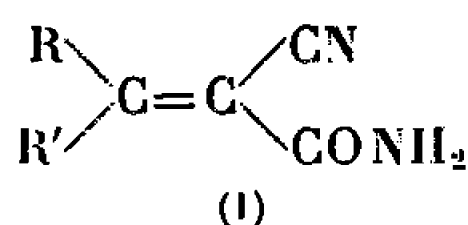
(<sup>3</sup>) D. COOK, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 48.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres de résonance magnétique nucléaire d' $\alpha$ -cyanoacrylamides  $\beta$ ,  $\beta$ -disubstitués, de leurs dérivés N-chlorés et de quelques uréthanes correspondantes.* Note (\*) de MM. ALBERT ROBERT et ANDRÉ FOUCAUD, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire d' $\alpha$ -cyanoacrylamides  $\beta$ ,  $\beta$ -disubstitués sont discutés en fonction de l'isométrie géométrique de ces composés et comparés aux spectres de N-chloroamides et des uréthanes correspondantes, obtenues à partir des N-chloroamides par transposition d'Hofmann.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que les  $\alpha$ -cyanoacrylamides (1) *trans*, traitées par NaClO en présence de méthanol, conduisaient, en général avec de bons rendements, aux uréthanes de structure probable (3). Avant d'étudier le comportement des  $\alpha$ -cyanoacrylamides *cis* (2) sous l'action de NaClO, nous avons précisé et complété les attributions de structure déjà faites (2) en enregistrant les spectres de R. M. N. des  $\alpha$ -cyanoacrylamides isomères (1) et (2), en solution dans  $\text{CHCl}_3$ , à 25 MHz avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les  $\delta$ , en  $10^{-6}$ , sont donnés dans le tableau I.



- (a)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ .  
 (b)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ .  
 (c)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2$ .  
 (d)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ .  
 (e)  $\text{R} = \alpha\text{-naphthyl}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ .  
 (f)  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2$ .

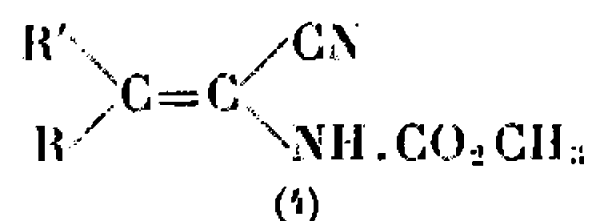
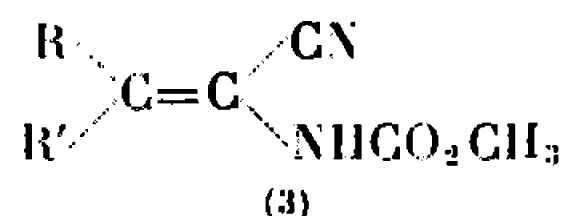
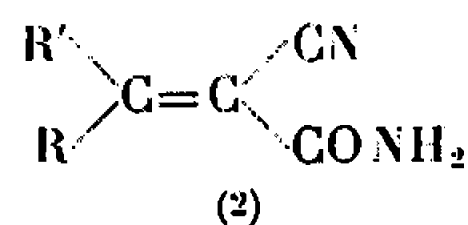


TABLEAU I.  
 *$\alpha$ -cyanoacrylamides.*

	Composés <i>trans</i> .					
	(1 a).	(1 b).	(1 c).	(1 d).	(1 e).	(1 f).
F (°C).....	186	114	122	145	216	112
$\delta$ (CH <sub>3</sub> ).....	2,70	0,99	—	2,25	2,75	—
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ).....	—	3,08	4,40	3,82	—	4,01 et 3,69
	Composés <i>cis</i> .					
	(2 a).	(2 b).	(2 c).	(2 d).		
F (°C).....	112-113	108	148	140	—	—
$\delta$ (CH <sub>3</sub> ).....	2,52	1,02	—	2,09	—	—
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ).....	—	2,85	4,11	4,12	—	—

Les isomères *cis* sont séparés des *trans* par évaporation lente d'une solution benzénique du mélange résultant de la synthèse de Cope. Les isomères *trans* cristallisent les premiers. Les isomères *cis* s'isomérisent



en *trans* sous l'action des agents nucléophiles, et sont par suite, purifiés par recristallisation dans le benzène. Les structures de ces composés ont déjà été attribuées, sauf pour (1 *d*) et (2 *d*) (<sup>2</sup>). On observe que la protection du groupement CH<sub>3</sub> est plus faible lorsqu'il est placé en position *cis* par rapport au groupe CONH<sub>2</sub> (composé 1 *a*) que lorsqu'il est en *trans* [composé (2 *a*)], ce qui s'explique surtout par l'effet d'anisotropie magnétique du groupement carbonyle voisin du CH<sub>3</sub> dans le premier cas. Par contre, la différence de protection des protons en γ du groupement CONH<sub>2</sub>, dans les amides (1 *b*) et (2 *b*) est très faible.

De même, les protons du CH<sub>2</sub> sont d'autant moins protégés qu'ils sont plus proches du groupement CONH<sub>2</sub>. Ainsi, les protons du CH<sub>2</sub> des amides (1 *b*) et (1 *c*) sont moins protégés que ceux des composés (2 *b*) et (2 *c*).

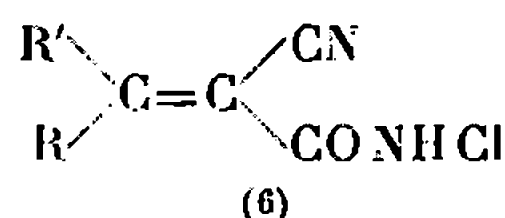
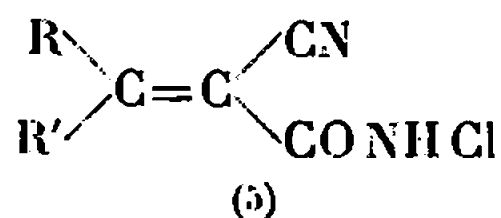
Les déplacements observés pour les groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> des amides (1 *d*) et (2 *d*) permettent d'attribuer les structures *cis* et *trans*, ce qui n'était pas possible sur la base des spectres infrarouge et ultraviolet (<sup>2</sup>) : le CH<sub>3</sub> du composé (1 *d*) et le CH<sub>2</sub> du composé (2 *d*) sont en position *cis* du groupement CONH<sub>2</sub>.

L'action de NaClO, à pH 8, sur les amides (1) ou (2) conduit aux mêmes uréthanes (3), probablement par suite d'une isomérisation rapide de (2) en (1) dans les conditions de pH où l'on opère. Pour essayer de tourner cette difficulté, nous avons, par une action rapide de NaClO, transformé (1) et (2) respectivement en dérivés N-chlorés (5) et (6) dont les structures sont en accord avec les données spectroscopiques du tableau II. Les spectres infrarouges sont étudiés en solution dans CCl<sub>4</sub>; les spectres ultraviolets correspondent à des solutions dans l'éthanol.

TABLEAU II.  
Dérivés N-chlorés.

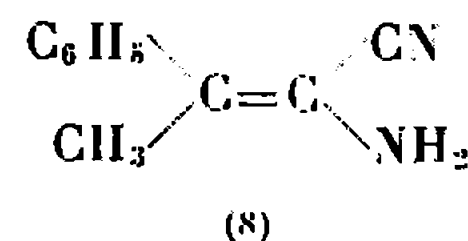
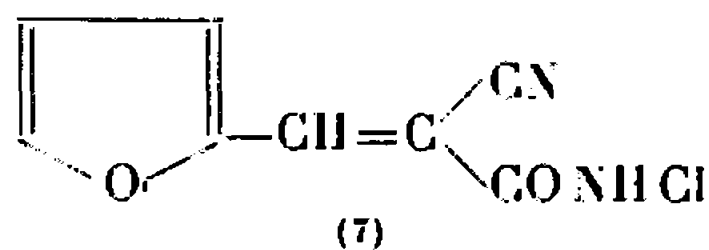
	Composés.						
	(5 <i>a</i> ).	(6 <i>a</i> ).	(5 <i>b</i> ).	(6 <i>b</i> ).	(5 <i>d</i> ).	(5 <i>f</i> ).	(7).
F (°C).....	143-144	118-119	148-149	141-142	110-111	122-123	172-173
δ (CH <sub>3</sub> ).....	2,57	2,53	0,97	1,04	2,19	—	—
δ (CH <sub>2</sub> ).....	—	—	2,94	—	3,81	3,64 et 3,83	—
ν (C=O) (cm <sup>-1</sup> )....	1 711	1 723	1 713	1 723	1 717	1 713	1 717
ν (C≡N) (cm <sup>-1</sup> )....	2 213	2 216	2 210	2 211	2 216	2 213	2 215
λ (mμ).....	271	271,5	268,5	268	220	—	—
ε.....	10 600	10 500	9 900	9 800	12 000	—	—

L'introduction d'un atome de chlore diminue le δ des groupements en *cis* par rapport à CONHCl, mais ne modifie pratiquement pas le δ de ces mêmes groupements lorsqu'ils sont placés en *trans*.





Traités par le méthanol à pH 8, (5) et (6) conduisent aux uréthanes (3) ou (4).



Cette transformation est rapide avec les chlorures (5 a) et (6 a) qui donnent respectivement les uréthanes (3 a) et (4 a). Elle est moins rapide pour (5 b) et (6 b), si bien que (6 b) s'isomérisé en (5 b) avant de donner l'uréthane de structure probable (3 b). Enfin, (7) n'est pas transformé dans ces conditions.

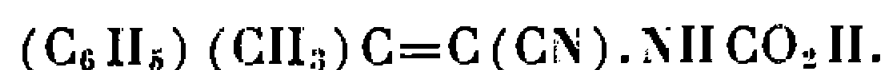
Avec les uréthanes, les  $\delta$  des  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  sont notablement abaissés par rapport à ceux qui sont observés dans les amides (1) et (2) correspondantes, surtout lorsque les groupements  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$  sont en position *cis* de  $\text{NH.CO}_2\text{CH}_3$  (tableau III).

TABLEAU III.

Uréthanes.

	Composés.				
	(3 a).	(4 a).	(3 b).	(3 d).	(3 f).
$\delta$ ( $\text{CH}_3$ ) . . . . .	2,16	2,34	0,90	1,72	—
$\delta$ ( $\text{CH}_2$ ) . . . . .	—	—	2,55	3,70	3,62 et 3,41
$\nu$ ( $\text{C}=\text{O}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) . . . . .	1 750	1 752	1 750	1 751	1 750
$\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) . . . . .	2 213	2 224	2 208	2 212	2 213
$\lambda$ ( $\text{m}\mu$ ) . . . . .	260,5	263	256,5	233	233
$\epsilon$ . . . . .	11 200	10 700	10 600	13 200	13 200

Traité par une solution de soude 6 N, à l'ébullition, le chlorure (5 a) donne probablement le sel de sodium de l'acide



Cet acide, libéré par  $\text{HCl}$ , est instable et se décarboxyle en  $\alpha$ -cyano  $\beta$ -phényl butène-2 amine (8),  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , F 68° [spectre infrarouge ( $\text{CCl}_4$ ) :  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) : 2 221  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu$  ( $\text{N}-\text{H}$ ) : 3 387 et 3 468  $\text{cm}^{-1}$ ].

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(1) A. FOUCAUD et A. ROBERT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1987.

(2) A. FOUCAUD, H. PERSON et A. ROBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1873.

(3) L. M. JACKMAN et R. H. WILEY, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2881 et p. 2886.

(4) A. N. KURTZ, W. E. BILLUPS, R. B. GREENLEE, H. F. HARNIL et W. T. PACE, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 3141.

(Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,  
Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques composés organiques du phosphore*. Note (\*) de MM. **JEAN-FRANÇOIS BRAZIER**, **FERDINAND MATHIS** et **ROBERT WOLF**, transmise par M. Max Mousseron.

En vue d'études spectroscopiques, nous avons préparé un groupe de composés répondant à la condition suivante : posséder un atome de phosphore et deux groupements méthyle sur un même noyau benzénique. Nous présentons neuf composés de ce type, la plupart nous paraissant nouveaux.

En vue d'études physicochimiques (infrarouge, ultraviolet et de résonance nucléaire), nous avons été amenés à effectuer diverses synthèses dont quelques-unes sont décrites ci-dessous.

L'étude systématique de l'absorption due à la vibration de valence  $\nu(\text{P}-\text{H})$  sur des esters phosphiniques du type  $\text{Ar}-\text{PH}(\text{O})\text{OR}$ , montre que la bande correspondante est double, que ce phénomène est lié à la présence d'un reste aromatique, que l'intensité relative des branches du doublet est sensible à l'encombrement stérique dû, soit à R, soit aux substituants présents sur Ar. Ces données ont été établies en étudiant le vibreur  $\text{P}-\text{H}$  dans différentes molécules comportant le cycle benzénique différemment substitué [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)].

Notre premier dessein a été d'augmenter la diversité des environnements dans les séries ci-dessus, pour atteindre, en particulier, les composés du

type  $\text{Ar}-\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NR}_2 \end{array}$ . Nous avons aisément obtenu, par des procédés déjà

décrits [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)], les dichlorophosphines qui peuvent servir de point de départ. L'action de la dialcoylamine appropriée sur les dichlorophosphines conduit aux aryldiaminophosphines (I), (II), (III) et (IV) :

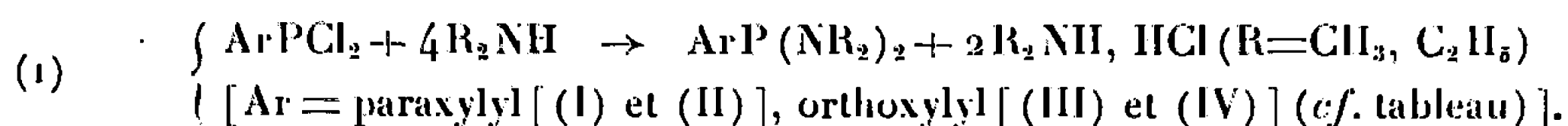
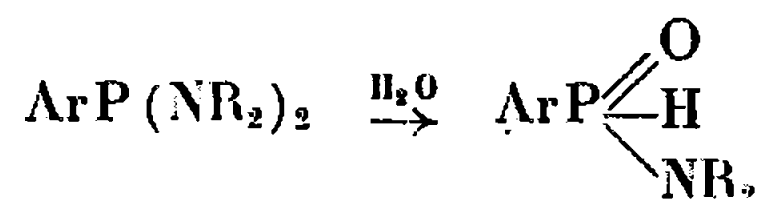


TABLEAU.

	$\bar{\nu}_{\text{torr}}$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	C %		H %		N %		P %	
				calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(I).....	86-87/0,07	1,543 <sub>2</sub>	0,981 <sub>5</sub>	64,26	63,83	9,44	9,65	12,49	12,43	13,81	13,88
(II)....	108/0,25	1,532 <sub>3</sub>	0,963 <sub>5</sub>	68,54	68,47	10,43	10,33	9,99	9,85	11,05	11,04
(III)...	73-75/0,05	1,547 <sub>9</sub>	0,986 <sub>8</sub>	64,26	64,27	9,44	9,59	12,49	12,68	13,81	13,95
(IV)...	113,5/0,1	1,534	0,962	68,54	68,47	10,43	10,13	9,99	10,16	11,05	11,53
(X)....	104-105/0,07	1,536 <sub>5</sub>	0,984	68,54	66,44	10,43	10,46	9,99	9,99	11,05	11,20

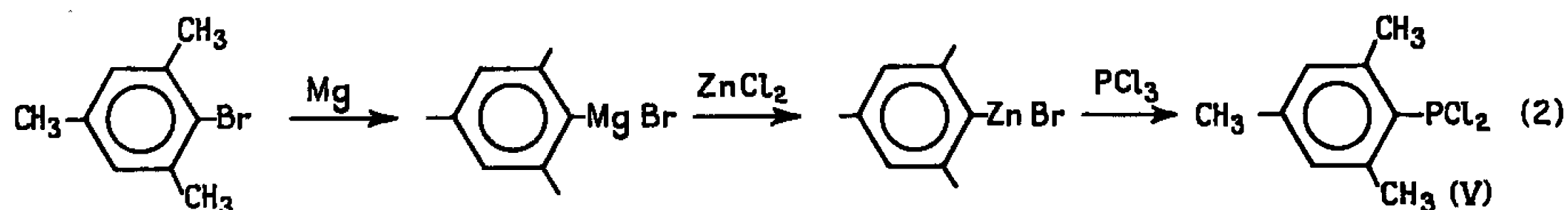


Le stade suivant serait l'hydrolyse des aryldiaminophosphines :



Cette réaction ne nous a pas conduits aux produits souhaités.

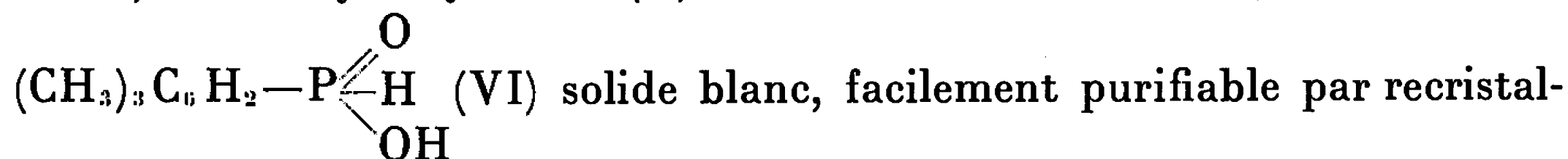
Nous avons, par ailleurs, tenté d'« encager » l'atome de phosphore entre deux groupements méthyle, soit du métaxylène, soit du mésitylène. Pour préparer l'aryldichlorophosphine qui peut servir de point de départ, on ne peut faire appel à la réaction de Friedel et Crafts entre le carbure et  $\text{PCl}_3$  : sur le métaxylène, le groupement  $-\text{PCl}_2$  ne se place pas dans la position désirée, avec le mésitylène, les rendements sont insignifiants<sup>(3)</sup>. Nous avons donc utilisé l'action des organomagnésien et organozincique, selon le mode opératoire défini par Weil et coll.<sup>(6)</sup> :



Nous avons répété deux fois cette préparation, avec des rendements faibles et obtenu pour (V) les constantes physiques suivantes :

1.  $n_D^{20}$  1,581<sub>3</sub>;  $d_4^{20}$  1,249<sub>8</sub>; R. M. (tr.) 58,9; R. M. (calc.) 56,7.
2.  $n_D^{20}$  1,588<sub>9</sub>;  $d_4^{20}$  1,242<sub>9</sub>; R. M. (tr.) 57,4.

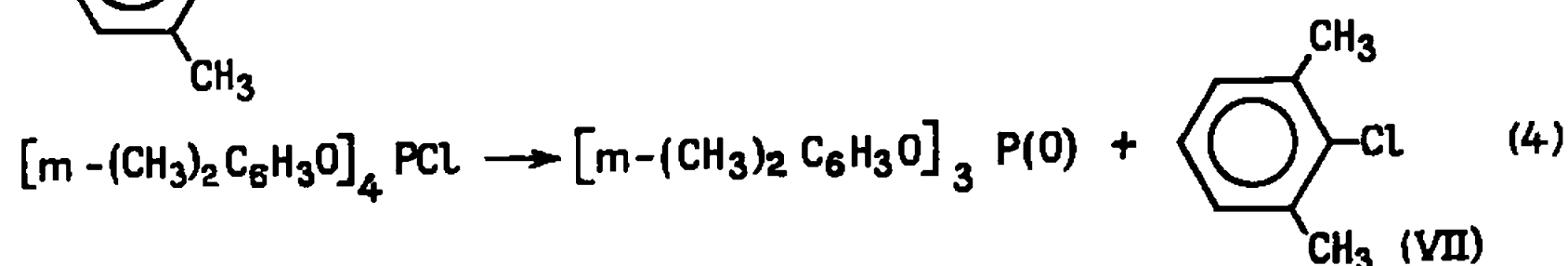
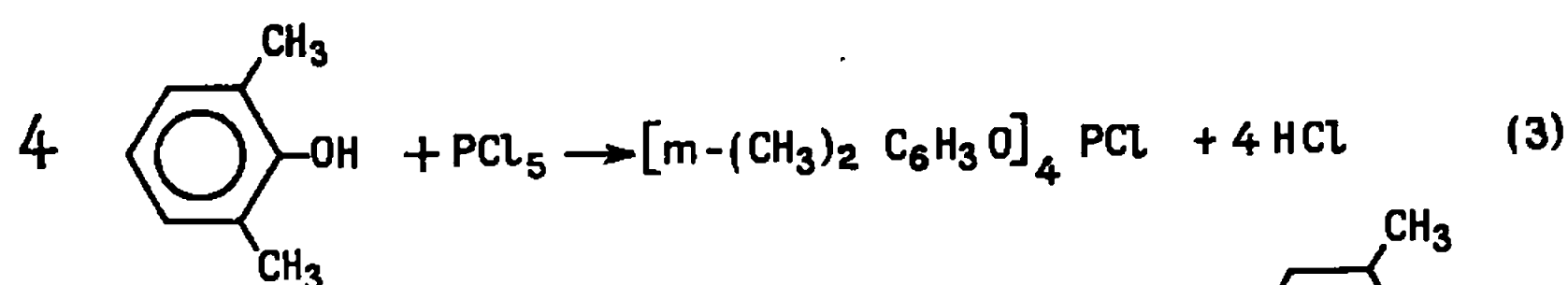
Kosolapoff<sup>(7)</sup> donne pour ce composé une densité bien différente :  $d_4^{15}$  1,205. L'hydrolyse de (V) conduit à l'acide mésitylphosphinique



lisations successives, F 146°C.

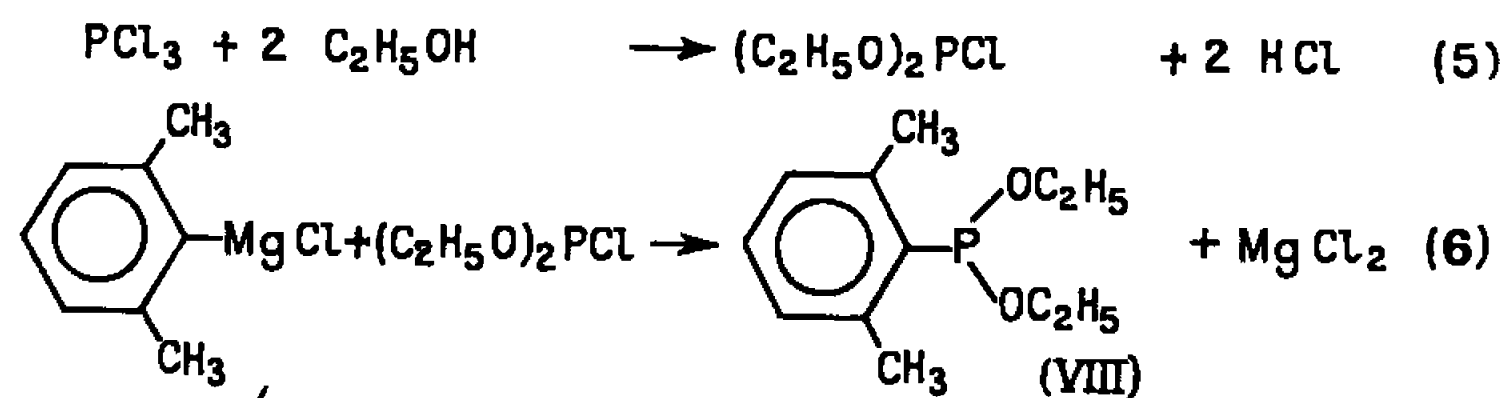
Analyse :  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ , calculé %, C 58,69; H 7,11<sub>5</sub>; P 16,82; trouvé %, C 59,13; H 7,21; P 16,85.

A partir du diméthyl-2.6 phénol-1, en nous inspirant de travaux antérieurs [(8<sup>a</sup>), (8<sup>b</sup>)], nous avons pu préparer le dérivé chloré isologue (VII) :





La réaction (3) est conduite à la température d'ébullition du mélange (160-180°), la réaction (4) est une pyrolyse menée vers 250°C. La distillation, sous un vide de 12 torr environ, donne à 62-63°C un produit de constantes physiques :  $n_D^{20}$  1,526;  $d_4^{20}$  1,053; R. M. (tr.) 40,98; R. M. (calc.) 40,50. La pureté de ce composé a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur ( $\simeq$  98 %). Il n'a pas été possible de remplacer le chlore par le brome, par action du bromure d'éthyle; mais l'organo-magnésien de (VII) se prépare facilement dans le tétrahydrofuranne (Ramsden et coll.) (<sup>9</sup>). On fait ensuite agir ce magnésien sur le chlorophosphite diéthylique préparé selon Michalski et coll. (<sup>10</sup>).



La réaction (6) a été conduite selon les indications de Petrov et Nifant'ev (<sup>11</sup>) à -60°C. Les deux essais réalisés ont donné des échantillons ayant les constantes physiques suivantes :

1.  $\bar{E}_{0,1}$  72-73°;  $n_D^{20}$  1,513;  $d_4^{20}$  1,015; R. M. (tr.) 66,9; R. M. (calc.) 67,96.

2.  $\bar{E}_{0,2}$  86-87°;  $n_D^{20}$  1,514;  $d_4^{20}$  1,018; R. M. (tr.) 66,95.

Analyse :  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}$ , calculé %, C 63,7; H 8,46; P 13,69; trouvé %, C 62,39 et 63,66; H 8,25 et 8,74; P 13,65 et 13,79.

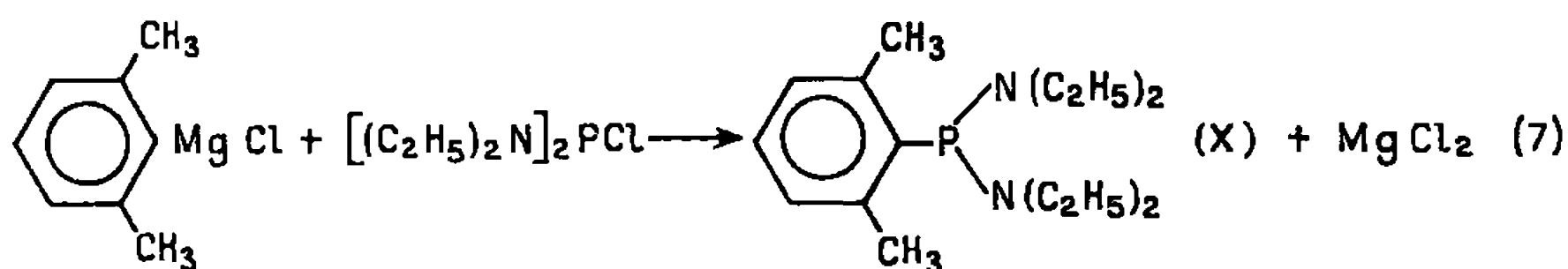
L'hydrolyse du métaxylylphosphonite diéthylique (VIII), catalysée par une goutte de  $\text{PCl}_3$ , conduit au métaxylylphosphinate d'éthyle (IX)

$m\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{P(=O)(H)OC}_2\text{H}_5$ . C'est un solide cristallisé, fondant à 40°C et restant aisément en surfusion.

$\bar{E}_{0,1}$  92-93°;  $n_D^{20}$  1,531;  $d_4^{20}$  1,106; R. M. (tr.) 55,45; R. M. (calc.) 55,49.

Analyse :  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$ , calculé %, C 60,60; H 7,63; P 15,63; trouvé %, C 60,46; H 7,92; P 15,55.

Une réaction analogue conduit, à partir de la bis-(diéthylamino)-chlorophosphine (<sup>12</sup>), au composé (X) :





Nous disposons, pour le composé (II), d'un résultat de R. M. N. : déplacement chimique de  $^{31}\text{P}$  (par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85 %) :  $-92,8 \cdot 10^{-6}$ . Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue pour  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  :  $-95,6 \cdot 10^{-6}$ .

(\*) Séance du 4 avril 1966.

(<sup>1</sup>) H. GONCALVES, F. MATHIS et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1595.

(<sup>2</sup>) J. R. MIQUEL, R. WOLF et F. MATHIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 825.

(<sup>3</sup>) D. HOUALLA, R. MIQUEL et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1152.

(<sup>4</sup>) D. HOUALLA et R. WOLF, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 180.

(<sup>5</sup>) A. W. FRANK, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 966.

(<sup>6</sup>) T. WEIL, B. PRISS et H. ERLNMEYER, *Helv. Chim. Acta.*, 36, 1953, p. 1314.

(<sup>7</sup>) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, 1<sup>re</sup> éd., John Wiley and Sons, New-York, 1950, p. 54.

(<sup>8a</sup>) D. G. COE, H. N. RYDON et B. L. TONGE, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 323.

(<sup>8b</sup>) O. M. NEFEDOV, I. A. L. LEVKOV et A. D. PETROV, *Dok. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 133, 1960, p. 855.

(<sup>9</sup>) H. E. RAMSDEN, A. E. BALMIT, W. R. WHITFORD, J. J. WALBURN et R. CSERR, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1202.

(<sup>10</sup>) J. MICHALSKI, T. MODRO et A. ZWIERZAK, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4904.

(<sup>11</sup>) K. A. PETROV et E. E. NIFANT'EV, *Zh. obshch. Khim.*, 33, n° 3, 1963, p. 899.

(<sup>12</sup>) D. HOUALLA, M. SANCHEZ et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2368.

(Chimie physique II,  
Nouvelle Faculté des Sciences,  
118, route de Narbonne,  
Toulouse, Haute-Garonne.)



**CHIMIE ORGANIQUE.** — *Photoxydation sensibilisée de quelques composés apparentés à la déhydro- $\beta$ -ionone. Synthèse de l'ester méthylique de la ( $\pm$ )-abscisine.* Note (\*) de M<sup>me</sup> **MAGDELEINE MOUSSERON-CANET**, MM. **JEAN-CLAUDE MANI**, **JEAN-LOUIS OLIVÉ** et **JEAN-PAUL DALLE**, transmise par M. Max Mousseron.

Une nouvelle synthèse de la déhydro- $\beta$ -ionone est décrite. Cette cétone, l'ester correspondant ainsi que les esters stéréoisomères déhydro- $\beta$ -ionylidène acétiques sont photoxydés en endopéroxydes. La transposition baso-catalysée de ces derniers est étudiée et conduit dans le cas de l'ester déhydro- $\beta$ -ionylidène acétique *cis* à l'ester de la ( $\pm$ )-abscisine (II), hormone végétale inhibitrice de l'élongation.

La déhydro- $\beta$ -ionone (I) est obtenue avec beaucoup de facilité par bromation de l' $\alpha$ -ionone au moyen du N-bromosuccinimide (NBS), et déshydrohalogénéation par la diéthylaniline : le proton angulaire de l' $\alpha$ -ionone situé entre deux doubles liaisons est aisément remplacé par le brome dont l'élimination suivant un processus allylique est particulièrement facile.

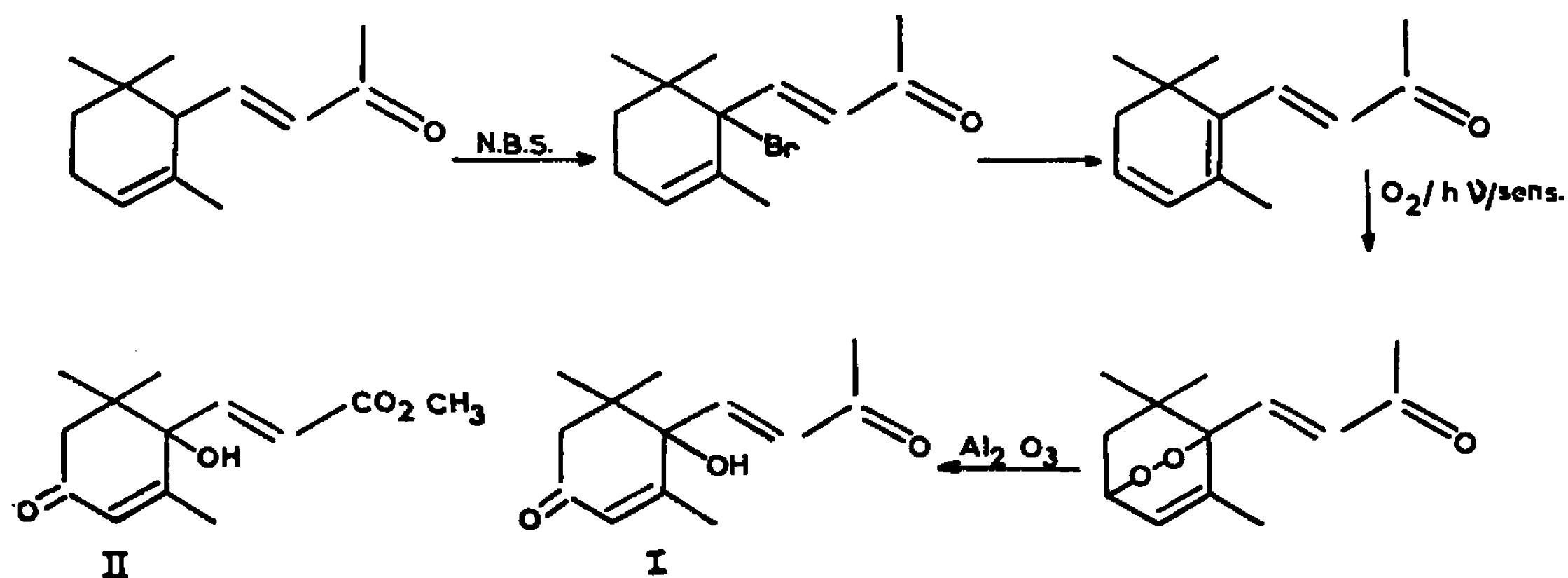


Fig. 1.

Une solution de 1 g de déhydro- $\beta$ -ionone et 100 mg de rose bengale dans 170 ml d'alcool méthylique anhydre à 20°, est soumise à l'action de  $O_2$  sec et irradiée par une lampe fluorescente de 20 W; les progrès de la photoxydation sont suivis en ultraviolet par la disparition du  $\lambda_{max}$  345 m $\mu$ . La photoxydation est terminée en 15 h environ; l'alcool est évaporé sous vide à basse température et le résidu rouge obtenu, en solution dans 100 ml du mélange éther de pétrole-benzène (30-70) est adsorbé sur 30 g de  $Al_2O_3$  basique (Prolabo Afnor 18, 23) (\*).

Après un contact de 3 h, on élue avec le mélange benzène-éther (50-50) 200 à 300 mg de composés non hydroxylés; 500 mg de (I) sont élués par l'éther pur; (I) a bien la composition centésimale  $C_{13}H_{18}O_3$  et présente



les données spectrales ci-dessous :  $\lambda_{\max}$  240 m $\mu$ ;  $\varepsilon$  12 000;  $\nu(\text{OH})$  3 610, 3 480;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1660;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1620;  $\nu(\text{CH}=\text{CH } \textit{trans})$  980  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) est parfaitement conforme à la structure.

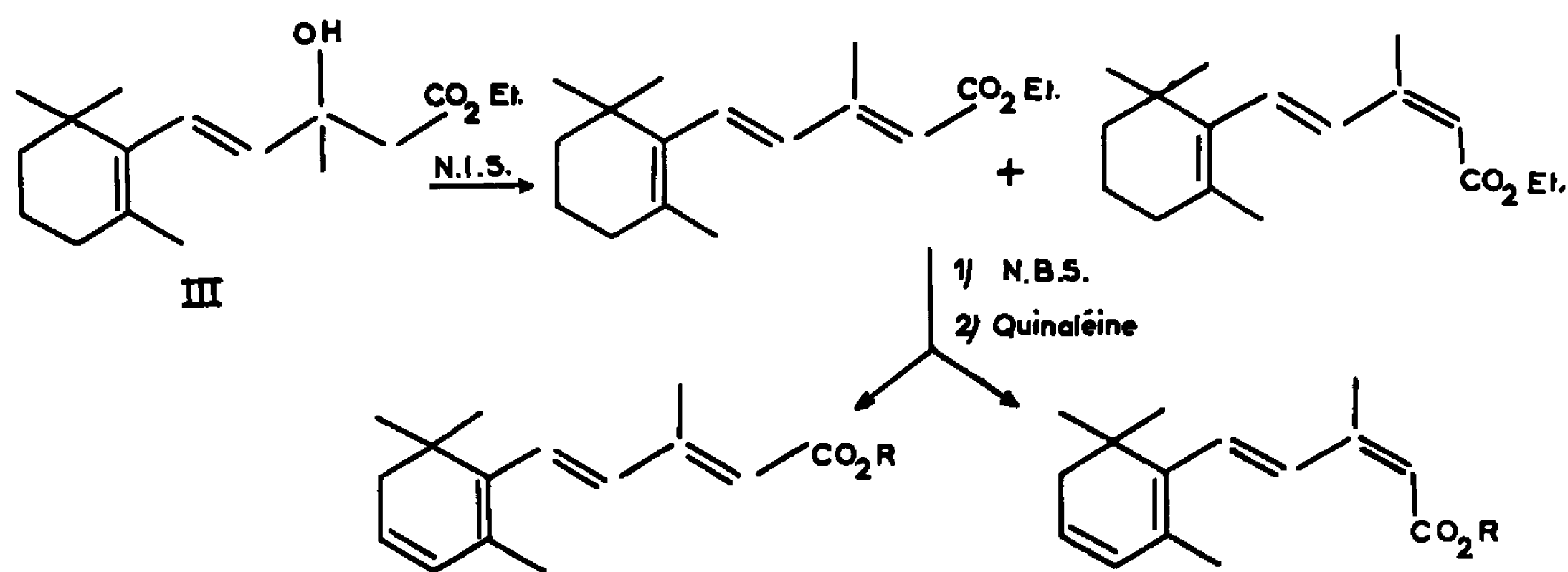
L'ester méthylique de l'acide déhydro- $\beta$ -cyclocitrylidène acétique (<sup>3</sup>) est photoxydé suivant la même technique et conduit après réarrangement du peroxyde au composé (II)  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$  attendu.  $\lambda_{\max}$  230 m $\mu$ ;  $\varepsilon$  11 500;  $\nu(\text{OH})$  3 620, 3 490;  $\nu(\text{CO-ester})$  1725  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO-cétone})$  1665  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre R. M. N. est parfaitement conforme à la structure.

Trois voies de synthèse ont été essayées pour préparer les esters déhydro- $\beta$ -ionylidène acétiques stéréoisomères 9-*cis* (VII) et 9-*trans* (V).

1° La réaction de Reformatsky entre le  $\beta$ -cyclocitral et le bromosénécioate d'éthyle conduit à une  $\gamma$ -lactone  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthylénique dont l'hydrolyse par l'éthylate de sodium conduit à l'acide  $\beta$ -ionylidène acétique *cis* (<sup>1</sup>). Celui-ci sous l'action du NBS dans  $\text{CCl}_4$  conduit aux acides déhydro-stéréoisomères en 9. L'action isomérisante du NBS explique ce résultat (<sup>2</sup>).

2° L'action du NBS dans  $\text{CCl}_4$  sur les esters  $\alpha$  ionylidène acétiques stéréoisomères en 9 conduit difficilement après déshydrohalogénéation au mélange d'esters déhydro recherchés.

3° L'action du N-iodosuccinimide dans  $\text{CCl}_4$  déshydrate l'ester-alcool (III) (<sup>4</sup>) en un mélange des esters  $\beta$ -ionylidène acétiques stéréoisomères riche en forme *trans*. Ce mélange est bromé par le NBS, déshydrohalogéné par la quinoléine et saponifié; par chromatographie sur silice (<sup>8</sup>), on sépare 80 % d'acide déhydro *trans* (IV) et 20 % d'acide déhydro *cis* (VI) qui sont estérifiés par le diazométhane en esters méthyliques correspondants (V) et (VII).



IV  $\text{R} = \text{H}$   $\lambda_{\max}$  259 m $\mu$   $\varepsilon$  9.100  
343 12.000

VI  $\text{R} = \text{H}$   $\lambda_{\max}$  256 m $\mu$   $\varepsilon$  8.200  
347 12.000

V  $\text{R} = \text{CH}_3$   $\lambda_{\max}$  259 m $\mu$   $\varepsilon$  8.600  
343 12.000

VII  $\text{R} = \text{CH}_3$   $\lambda_{\max}$  259 m $\mu$   $\varepsilon$  7.100  
353 11.600

Fig. 2.



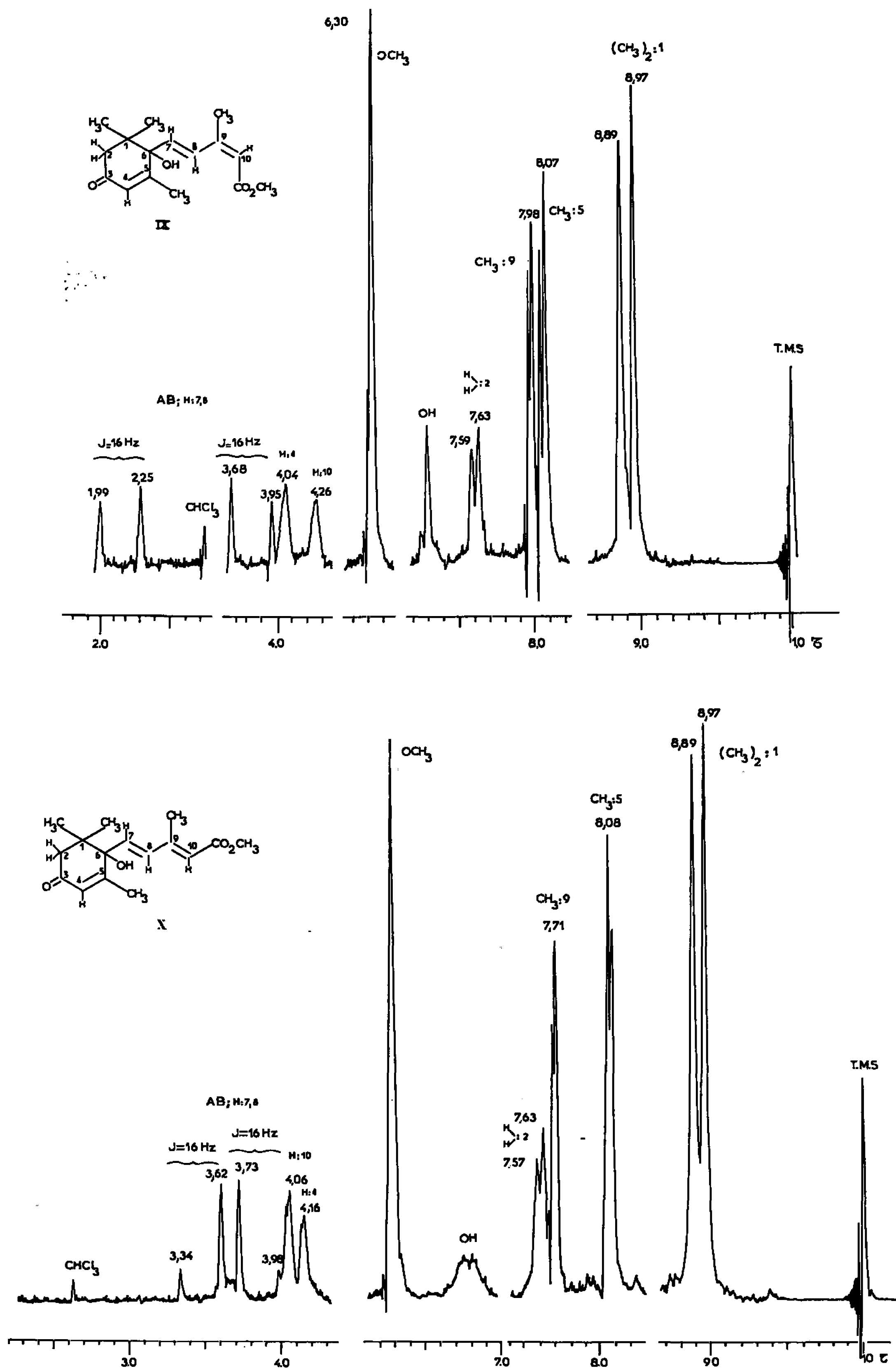


Fig. 3.



Diverses tentatives de photoxydation sensibilisée de (VI) en présence de rose bengale ou de bleu de méthylène dans la soude méthanolique de façon à transformer *in situ* l'endopéroxyde ont permis d'isoler avec un mauvais rendement la ( $\pm$ ) abscisine (VIII) F 190°,  $\lambda_{\max}$  254 m $\mu$ ;  $\epsilon$  17 600;  $\nu$  3 410, 1685, 1650, 1630, 1605, 982 cm<sup>-1</sup> [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)].

Le difficile isolement de (VIII) nous a fait préférer procéder à la photoxydation de (VII).

Une solution de 1 g de (VII) dans 200 ml d'alcool méthylique anhydre contenant 25 mg de rose bengale est irradiée à 20° par une lampe fluorescente de 20 W et traversée par un courant d'oxygène sec; le sommet à 353 m $\mu$  disparaît après 3 h environ. Après avoir évaporé le solvant sous vide à basse température, l'endoperoxyde est réarrangé sur alumine basique (<sup>2</sup>). La chromatographie sur silice de la fraction (600 mg) montrant en infrarouge les vibrations OH et deux bandes carbonylées permet de retirer l'ester méthylique (IX) de ( $\pm$ )-abscisine II (VIII), hormone végétale inhibitrice de l'élongation [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)].

Le spectre ultraviolet  $\lambda_{\max}$  266 m $\mu$ ;  $\epsilon$  18 500 est conforme à celui qui peut être attendu pour l'ester du produit naturel  $\lambda_{\max}$  254 m $\mu$ . Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques à 3 620, 3 460, 1710, 1660, 1630 et 1605 cm<sup>-1</sup>. Le spectre R. M. N. est en parfait accord avec la structure (fig. 3).

Un travail identique a été effectué sur l'ester isomère *trans* conduisant à (X).

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(<sup>1</sup>) H. B. HENBEST, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1074.

(<sup>2</sup>) E. J. AGNELLO, R. PINSON et G. D. LAUBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4756.

(<sup>3</sup>) P. DE TRIBOLET et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1799.

(<sup>4</sup>) K. EITER et E. TRUSCHEIT, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 948.

(<sup>5</sup>) R. N. GEDYE et A. MECHUATAL, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5925.

(<sup>6</sup>) K. OHKUMA et F. T. ADDICOTT, *Tetrahedron Letters*, 29, 1965, p. 2529.

(<sup>7</sup>) J. W. CORNFORTH, B. V. MILBORROW et G. RYBACK, *Nature*, 206, 1965, p. 715.

(<sup>8</sup>) U. SCHWIETER, G. SAUCY, M. MONTAVON, C. V. PLANTA, R. RUEGG et O. ISLER, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 517.

(Laboratoire de Photochimie organique, Laboratoire associé au C. N. R. S.,  
École Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.)



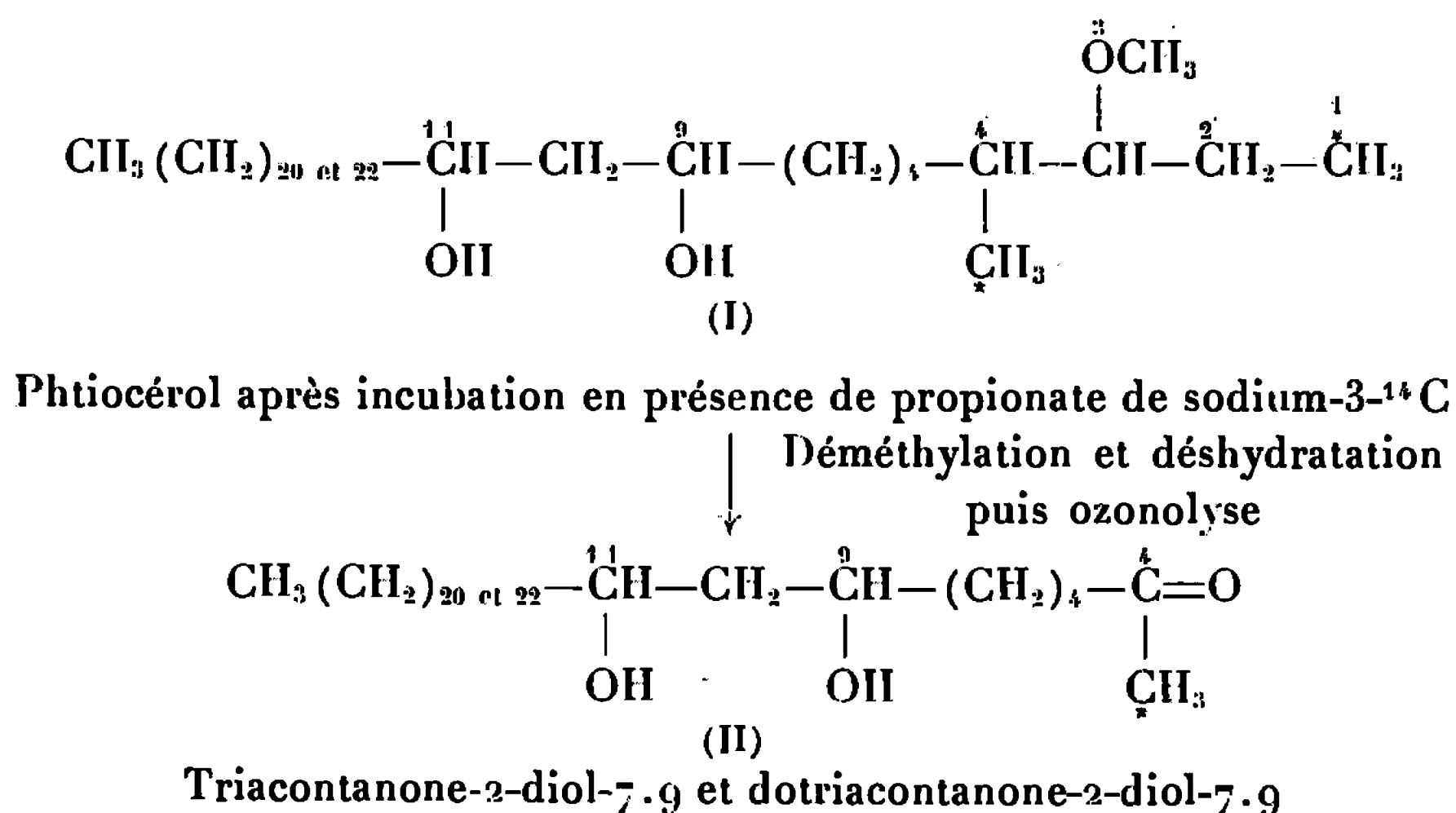
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Biosynthèse du phtiocérol : Incorporation d'acide propionique dans le groupement méthyle latéral en position 4 du phtiocérol* <sup>(1)</sup>. Note (\*) de M<sup>me</sup> MIREILLE GASTAMIDE-ODIER, transmise par M. Jean Roche.

La dégradation de phtiocérol radioactif provenant de cultures de la souche H<sub>37</sub>Ra de *Mycobacterium tuberculosis* en présence de propionate de méthyle-3-<sup>14</sup>C montre que le groupement méthyle latéral en position 4 du phtiocérol provient de l'acide propionique.

Dans un travail antérieur <sup>(2)</sup>, nous avons proposé un schéma de biosynthèse du phtiocérol et nous avons démontré que, selon ce schéma, l'acide propionique était incorporé dans la chaîne éthyle terminale du phtiocérol (I) et que la méthionine était à l'origine du groupement méthoxyle.

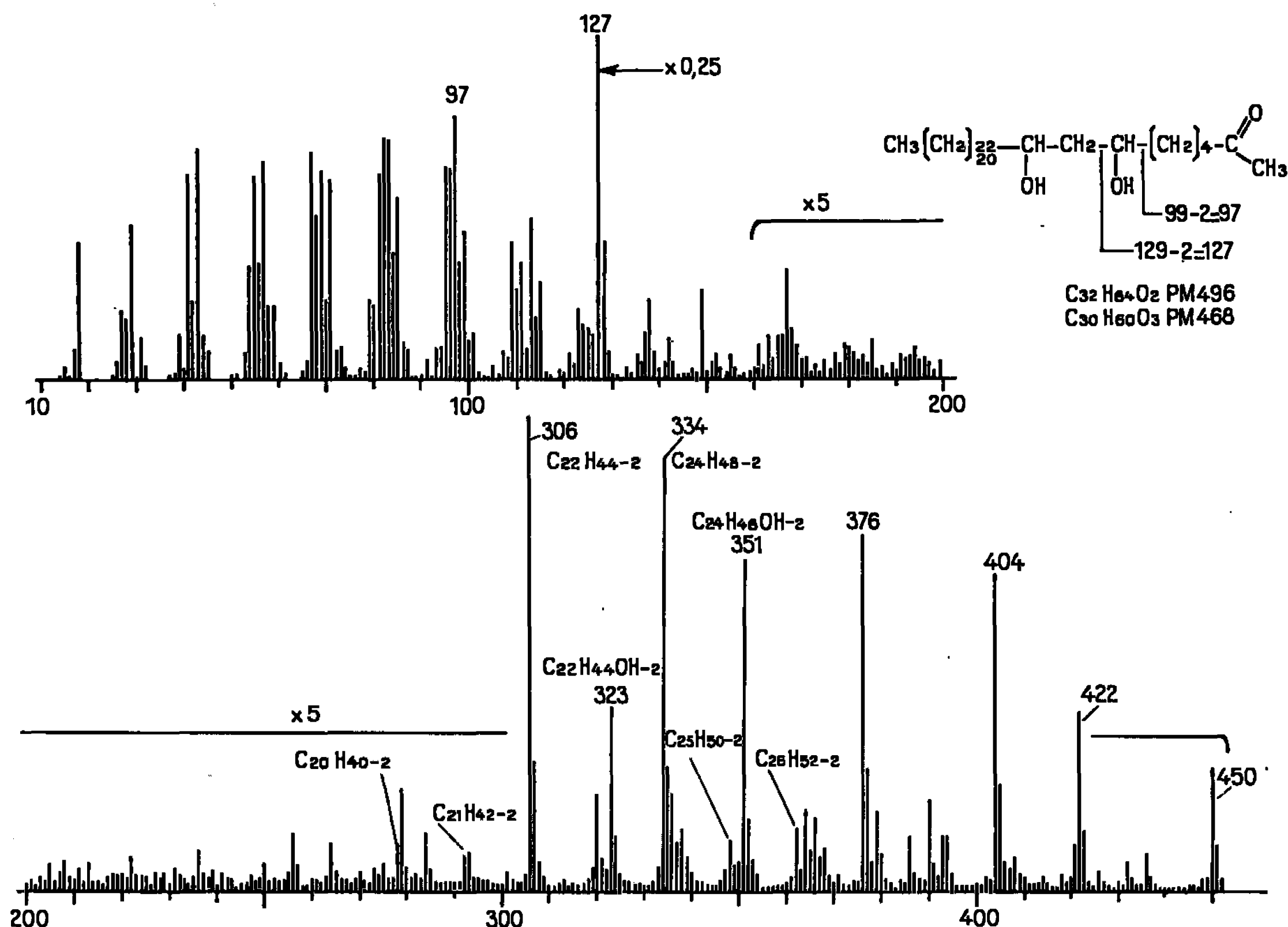
La dégradation du phtiocérol (I) obtenu après incubation en présence de propionate de sodium-3-<sup>14</sup>C avait conduit d'une part à l'isolement d'acides en C<sub>22</sub> et C<sub>24</sub> non radioactifs (provenant de la coupure de la molécule au niveau de l'hydroxyle en 11) et d'autre part à l'isolement d'acide méthyl-6 méthoxy-7 nonanoïque (provenant de la coupure de la molécule au niveau de l'hydroxyle en 9), d'acide propionique (provenant de la chaîne éthyle terminale) et d'acide acétique marqués. Ce dernier provenait à la fois du groupement éthyle terminal radioactif et des groupements méthyles. Il restait donc à démontrer que la chaîne méthyle latérale en 4 est, elle aussi, radioactive.

Dans ce but, nous avons tenté d'isoler les méthyleétones radioactives (II) provenant de la coupure du phtiocérol entre les carbones 3 et 4 selon le schéma suivant :





Le phtiocérol radioactif <sup>(2)</sup> provenant de cultures de la souche *M. tuberculosis* H<sub>37</sub>Ra sur 100  $\mu$ Ci de propionate de sodium-3-<sup>14</sup>C a été additionné de phtiocérol entraîneur de manière à avoir une quantité totale de 37 mg de phtiocérol radioactif (activité spécifique :  $50 \pm 15 \cdot 10^4$  coups/mn/mme; moyenne de 10 mesures; comptages effectués au compteur « Nuclear Chicago » à faible bruit de fond avec un rendement de 29 %). Ce phtiocérol a été déméthylé et déshydraté selon la méthode de Huffman et Lott <sup>(3)</sup>



pendant 35 mn en présence de 6,7 mg d'acide paratoluène sulfonique et de 10 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique puis saponifié pendant une nuit en présence de potasse méthanolique à 5 %.

Par chromatographie sur colonne sèche d'alumine <sup>(4)</sup>, activité (II), dans un mélange de benzène (8 vol) et d'éther (2 vol), 12 mg d'un mélange de phtiènediols <sup>(5)</sup> ont été isolés (infrarouge : bandes à 3,1, 6,1, 10,35 et 12,05  $\mu$ ). Ceux-ci ont été ozonisés à -72° pendant 2 h dans 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme saturé d'ozone puis oxydés par l'oxyde d'argent alcalin selon Asinger <sup>(6)</sup>. Les 10 mg de produits (mélange de méthylcétones et d'acides) récoltés après cette réaction ont été purifiés par deux chromatographies sur colonnes sèches de trisilicate de magnésium-célite (2 : 1) puis d'alumine, activité (II). La fraction éluée de la colonne d'alumine par un mélange à parties égales d'éther de pétrole et de benzène contenait 1,4 mg (activité spécifique :  $13 \cdot 10^4$  coups/mn mme; 1 mesure) d'un mélange de deux cétones. Celles-ci ont été analysées sur chromatoplaque de gel de



silice G, Merck (solvant : hexane 150 cm<sup>3</sup> + éther 50 cm<sup>3</sup>) et détectées par réaction avec la 2 : 4-dinitrophénylhydrazine. Leurs  $R_f$  étaient de 0,48 et 0,56. Aucune impureté n'était visible sur la chromatoplaque. Après deux nouvelles chromatographies sur colonnes sèches de trisilicate de magnésium-célite (2 : 1) puis d'alumine, activité (II), la radioactivité spécifique de ces cétones restait constante ( $11 \cdot 10^3$  coups/mn/mme, moyenne de deux mesures, poids : 0,6 mg).

Leur spectre de masse a été enregistré à l'aide d'un appareil MS 9 par M. B. C. Das (*figure*). La région qui s'étend entre  $m/e$  10 et 200 ressemble à celle du phtiocérol [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)] à part deux différences essentielles : un pic de base intense à  $m/e$  127 et un pic important à  $m/e$  97 seraient dus aux deux coupures indiquées sur la figure. Le pic à  $m/e$  127 n'existe pas dans le spectre du phtiocérol qui, par contre, présente dans cette région un pic de base à  $m/e$  73 et un pic peu important à  $m/e$  97. Dans la région située entre  $m/e$  300 et 450, d'autres pics importants ont été décelés : les pics à  $m/e$  306 ( $C_{22}H_{44}-2$ ), 334 ( $C_{24}H_{48}-2$ ), 323 ( $C_{22}H_{44}OH-2$ ) et 351 ( $C_{24}H_{48}OH-2$ ) sont identiques à ceux qu'on trouve dans le spectre du phtiocérol [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)]. Ils sont caractéristiques du groupement  $\beta$ -glycol. Comme d'autres molécules à fonction hydroxyle (<sup>9</sup>), ces méthylcétones ne présentent pas de pics moléculaires. Toutefois, les pics les plus élevés peuvent être interprétés comme suit : 450 (= P. M. 496-18-28), 422 (= P. M. 468-18-28), 404 (= P. M. 496-2  $\times$  18-2  $\times$  28) et 376 (= P. M. 468-2  $\times$  18-2  $\times$  28). Les résultats de l'analyse de ce spectre de masse présentent donc les arguments en faveur de l'obtention, par dégradation du phtiocérol, des méthylcétones radioactives attendues, bien que cette réaction ne puisse se faire avec un bon rendement. En effet, au cours de réactions analogues H. Ginsburg (<sup>3</sup>) n'a pas isolé de méthylcétones. D'autre part, R. Ryhage et coll. (<sup>10</sup>) signalent qu'ils n'ont pas identifié de méthylcétones dans les produits d'oxydation chromique du phtiocérol en milieu acétique. Il en résulte que l'oxydation à l'hypoiodite de sodium qui aurait permis l'isolement d'iodoforme radioactif provenant du carbone 4, n'a pu être effectuée.

Les méthylcétones ( $11 \cdot 10^3$  coups/mn/mme) contenaient 22 % de la radioactivité du phtiocérol de départ. Le groupement méthyle latéral en 4 serait donc moins radioactif que le groupement éthyle terminal. Ce résultat rappelle le cas des acides phtiénoïques dont la radioactivité, provenant de l'acide propionique, n'est pas non plus répartie également sur tous les carbones marqués (<sup>11</sup>).

Dans ce travail, nous démontrons donc que la chaîne méthyle latérale en 4 du phtiocérol se forme à partir d'acide propionique selon le schéma proposé antérieurement [(<sup>2</sup>), (<sup>12</sup>)].

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) 91<sup>e</sup> Communication sur les constituants des Mycobactéries; 90<sup>e</sup> Comm., voir A. H. ÉTÉMADI, F. PINTÉ et J. MARKOVITS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1343.



(<sup>2</sup>) M. GASTAMBIDE-ODIER, J. M. DELAUMÉNY et E. LEDERER, *Chem. and Ind.*, 1963, p. 1285.

(<sup>3</sup>) M. N. HUFFMAN et M. H. LOTT, *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 789.

(<sup>4</sup>) B. LOEV et K. M. SNADER, *Chem. and Ind.*, 1965, p. 15.

(<sup>5</sup>) H. GINSBURG, *Thèse*, Paris, 1958.

(<sup>6</sup>) F. ASINGER, *Ber.*, 75, 1942, p. 656.

(<sup>7</sup>) R. RYHAGE, E. STENHAGEN et E. VON SYDOW, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 180.

(<sup>8</sup>) L. AHLQUIST, R. RYHAGE, E. STENHAGEN et E. VON SYDOW, *Arkiv för Kemi*, 14, 1959, p. 211.

(<sup>9</sup>) R. A. BROWN, W. S. YOUNG et N. NICOLAIDES, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1653.

(<sup>10</sup>) R. RYHAGE, S. STÄLLBERG-STENHAGEN et E. STENHAGEN, *Arkiv för Kemi*, 14, 1959, p. 247.

(<sup>11</sup>) M. GASTAMBIDE-ODIER, J. M. DELAUMÉNY et H. KÜNTZEL, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(<sup>12</sup>) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service, Grant AI-02838), ainsi que d'une subvention du Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay ayant facilité l'achat de radioéléments.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles,  
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)





## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

**CHIMIE PHYSIQUE.** — *Détermination de l'association du bromure de tétraéthyl-ammonium dans des mélanges eau-glycocolle à 25°C par mesures de conductibilité.* Note (\*) de M. **CLAUDE TREINER**, présentée par M. Georges Champetier.

La conductibilité du bromure de tétraéthyl-ammonium a été déterminée à 25°C dans des mélanges eau-glycocolle pour un domaine de constantes diélectriques compris entre 78,54 et 140. Les résultats suggèrent la présence d'une faible association en paires d'ions. Le logarithme de la constante d'association est une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique. L'association mesurée est comparée à l'association calculée à partir de la relation de Fuoss et sa valeur est discutée en fonction de la distance minimale d'approche  $a$ .

Nous avons montré dans une Note précédente <sup>(1)</sup> relative à l'étude du bromure de tétrapropyl-ammonium dans des mélanges eau-glycocolle par des mesures de conductibilité, que les valeurs anormales obtenues expérimentalement pour le coefficient  $J$  de la relation de Fuoss-Onsager relative aux électrolytes uni-univalents non associés, pouvaient être expliquées en tenant compte de la présence d'une association en paires d'ions; toutefois, celle-ci est trop faible pour pouvoir être déterminée directement avec précision à partir de la relation relative aux électrolytes associés. Une méthode a été utilisée qui admet, d'une part, que le coefficient  $J$  théorique, fonction monotone croissante à valeurs positives de la distance minimale d'approche  $a$ , est correct et, d'autre part, que la distance minimale d'approche de deux ions au contact est égal à la somme de leur rayon cristallographique.

On a

$$(1) \quad K(\text{exp}) = \left[ \frac{J(\text{th}) - J(\text{exp}) - B\Lambda_0}{\Lambda_0} \right],$$

où  $B$  est le coefficient de l'équation de Jones et Dole <sup>(2)</sup>

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \Lambda c^{\frac{1}{2}} + Bc \right).$$

Nous présentons les résultats concernant l'étude de  $\text{Et}_4\text{NBr}$  dans un domaine de constantes diélectriques compris entre 78,54 et 140. La technique expérimentale, l'appareillage, les méthodes de mesures des constantes physiques et les méthodes de calcul ont été décrites <sup>(3)</sup> ainsi que la purification des produits utilisés [(1), (4)].

On a tenu compte dans le calcul de la conductibilité de l'influence de la fraction des molécules de glycocolle se trouvant sous la forme ionique sur les effets de relaxation et d'électrophorèse <sup>(3)</sup>.



Le tableau I donne les résultats obtenus : C est la concentration molaire de glycolle dans l'eau et  $c$  la concentration molaire de l'électrolyte dans le solvant. Le tableau II donne la valeur des paramètres obtenus.

TABLEAU I.

*Conductibilité du bromure de tétraéthyl-ammonium  
dans des mélanges eau-glycolle à 25°C.*

(1) C = 0,5958. D = 92,0, 100 $\eta$ = 0,9693.			(3) C = 1,7577. D = 118,3, 100 $\eta$ = 1,1683.		
10 <sup>4</sup> c.	A.	AA.	10 <sup>4</sup> c.	A.	AA.
219,982.....	91,110	0,012	234,305.....	78,562	0,000
170,457.....	92,378	—0,014	192,568.....	79,349	0,002
133,833.....	93,464	—0,014	150,405.....	80,221	—0,003
99,372.....	94,663	0,015	118,200.....	80,976	0,003
61,978.....	96,180	0,000	92,374.....	81,645	—0,001
(2) C = 1,1376. D = 104,3, 100 $\eta$ = 1,0540.			(4) C = 2,0600. D = 125,1, 100 $\eta$ = 1,2316.		
10 <sup>4</sup> c.	A.	AA.	10 <sup>4</sup> c.	A.	AA.
244,323.....	84,948	0,007	263,831.....	75,056	0,007
186,540.....	86,189	—0,005	209,233.....	75,945	—0,011
143,305.....	87,250	—0,011	167,290.....	76,727	—0,001
91,262.....	88,789	0,009	121,540.....	77,680	0,002
			84,652.....	78,574	0,002
(5) C = 2,6357. D = 138,1, 100 $\eta$ = 1,3694.					
10 <sup>4</sup> c.	A.	AA.			
268,668.....	68,921	0,003			
204,696.....	69,850	0,001			
159,899.....	70,563	—0,015			
118,607.....	71,344	0,010			

TABLEAU II.

*Paramètres de l'équation de conductibilité pour le bromure de tétraéthyl-ammonium  
dans l'eau et dans des mélanges eau-glycolle à 25°C.*

	A <sub>0</sub> *	J(th).	J(exp).	BA <sub>0</sub> .	K(exp).	K(th).	$\frac{K(\text{exp})}{K(\text{th})}$ .
	101,32 ± 0,02 ( <sup>u</sup> ).....	229	43 ± 1	41	1,31	1,13	1,16
(1)	101,86 ± 0,02.....	157	14 ± 1	38	1,03	0,90	1,14
(2)	94,61 ± 0,02.....	116	— 3 ± 1	35	0,89	0,76	1,17
(3)	86,545 ± 0,004.....	84	—14,5 ± 0,2	32	0,76	0,66	1,15
(4)	82,86 ± 0,01.....	74	—16,5 ± 0,5	31	0,72	0,63	1,14
(5)	75,70 ± 0,02.....	56	—21 ± 1	28	0,65	0,57	1,14

Le coefficient B a été déterminé pour deux mélanges eau-glycolle : on a obtenu respectivement : C = 1,629 mole.l<sup>-1</sup>; B = 0,37 et C = 2,754 mole.l<sup>-1</sup> : B = 0,35. En adoptant pour valeur de B dans l'eau (<sup>u</sup>) 0,37 on voit que, comme dans le cas de Pr<sub>4</sub>NBr (<sup>1</sup>), ce coefficient est indépendant de la constante diélectrique dans les solvants étudiés.

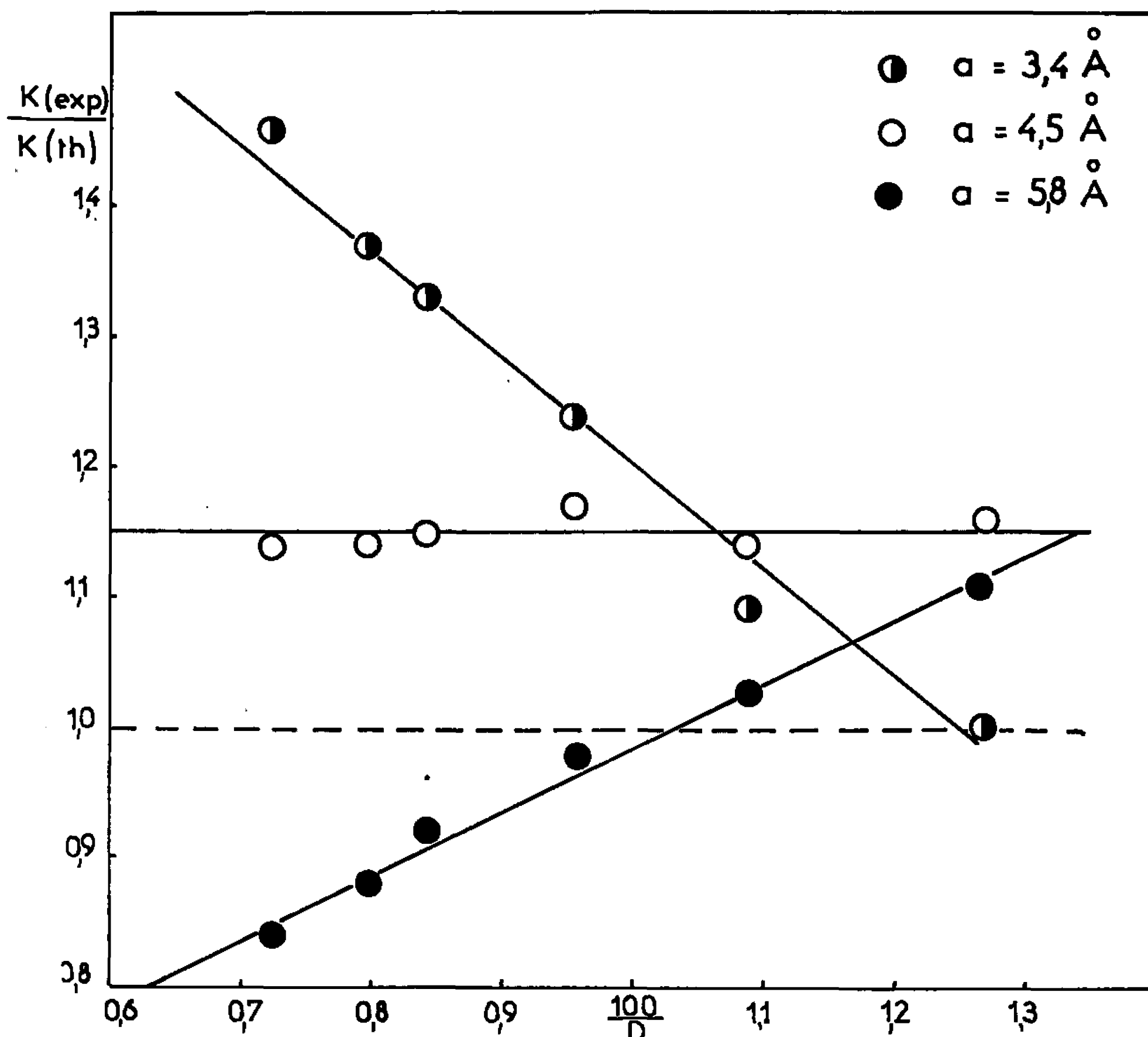


En l'absence de données cristallographiques pour  $\text{Et}_4\text{NBr}$  on a admis pour le calcul du coefficient  $J$  théorique une valeur de la distance N-Br cristallographique intermédiaire entre celle de  $\text{Me}_4\text{NBr}$  <sup>(6)</sup> et  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  <sup>(7)</sup>, soit  $a = 4,5 \text{ \AA}$ .

Comme le prévoit la relation de Fuoss <sup>(8)</sup>,

$$(2) \quad K = (4\pi N a^3 / 3000) \exp\left(\frac{e^2}{a D k T}\right).$$

La courbe représentative du logarithme de la constante d'association déterminée à partir des mesures expérimentales [relation (1)] en fonction de l'inverse de la constante diélectrique est une droite dont la pente



permet le calcul de  $a$ ; on a trouvé  $a = 4,5 \text{ \AA}$ , valeur qui s'intercale bien entre celles trouvées pour  $\text{Me}_4\text{NBr}$  ( $a = 3,8 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  ( $a = 5,5 \text{ \AA}$ ) par la même méthode et dans le même domaine de constante diélectrique [(3), (1)].

L'avant-dernière colonne du tableau II donne les valeurs de la constante d'association théorique calculées à partir de la relation (2) en adoptant pour  $a$  la même valeur que pour le calcul du coefficient  $J$  théorique ( $a = 4,5 \text{ \AA}$ ); la dernière colonne donne le rapport de la constante d'association expé-



rimentale à la constante d'association théorique. Ce rapport est constant aux erreurs d'expérience près, et sa valeur moyenne est égale à  $1,15 \pm 0,01$ .

Les résultats précédents dépendent dans une large mesure de la valeur adoptée pour la distance minimale d'approche  $a$  dans le calcul des coefficients  $J$  et  $K$  théoriques. Cette dépendance est représentée sur la figure où l'on a porté le rapport  $K(\text{exp})/K(\text{th})$  en fonction de l'inverse de la constante diélectrique. Pour une valeur de  $a$  égale à  $3,4 \text{ \AA}$  le rapport est égal à 1 dans l'eau; toutefois si l'on utilise cette valeur pour la détermination des constantes d'association expérimentales [relation (1)] et théoriques [relation (2)] dans tout le domaine étudié, le rapport croît; par contre, si l'on adopte une valeur de la distance minimale d'approche supérieure à la somme des rayons cristallographiques ( $a = 5,8 \text{ \AA}$ , par exemple), le rapport décroît.

En admettant qu'il n'existe aucune interaction spécifique entre les ions étudiés et les molécules de glycolle, la constante du rapport pour  $a = 4,5 \text{ \AA}$  traduirait le décalage dans tout le domaine étudié entre la fonction théorique qui suppose le milieu continu et la fonction expérimentale. On en déduit que la valeur cristallographique adoptée pour représenter la distance minimale d'approche des ions en présence est celle qui rend le mieux compte de nos mesures expérimentales.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(<sup>1</sup>) C. TREINER, *Comptes rendus*, 262, Série C, 1966, p. 612.

(<sup>2</sup>) G. JONES et M. DOLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2950.

(<sup>3</sup>) C. TREINER et J.-C. JUSTICE, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(<sup>4</sup>) D. FU-TAI TUAN et R. M. FUOSS, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1343.

(<sup>5</sup>) A. F. REYNOLDS, *Thèse*, Université de Yale, 1965.

(<sup>6</sup>) G. L. BOTTGER et A. L. GEDDES, *Spect. Chim. Acta*, 21, 1965, p. 1701.

(<sup>7</sup>) H. K. BODENSEH et J. B. RAMSAY, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 543.

(<sup>8</sup>) R. M. FUOSS, *J. Phys. Chem.*, 80, 1958, p. 5059.

(<sup>9</sup>) M.-C. JUSTICE et J.-C. JUSTICE, *Comptes rendus*, 262, Série C, 1966, p. 608.

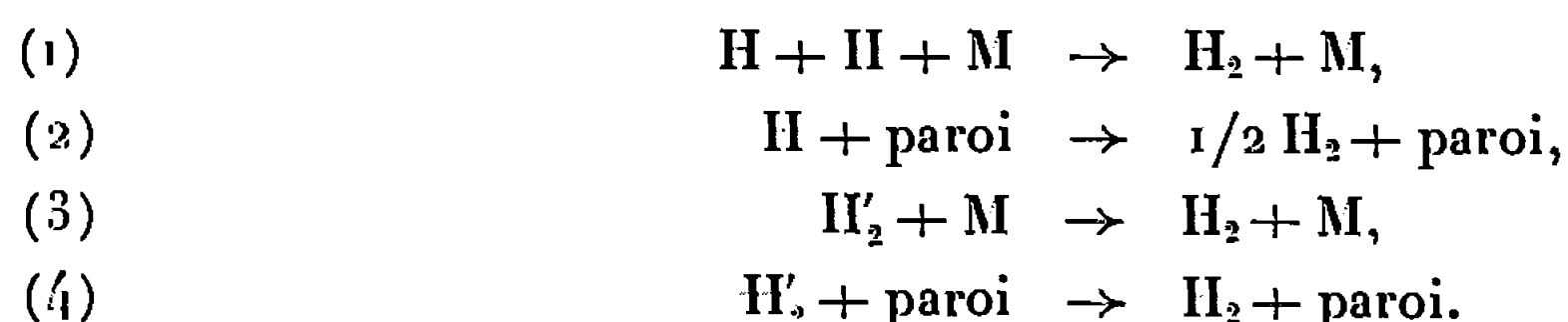
(Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences,  
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Décroissance de l'activité réductrice dans un courant d'hydrogène activé. Nouvelles indications en faveur de l'existence d'une molécule excitée en vibration.* Note (\*) de M. JACQUES VILLERMAUX, présentée par M. Maurice Letort.

La mesure de la vitesse de thermalisation de l'énergie de recombinaison des atomes d'hydrogène obtenus par dissociation photosensibilisée au mercure nous a conduit à supposer qu'une partie de l'énergie de recombinaison peut apparaître sur les niveaux de vibration d'une molécule excitée persistante [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris d'étudier la désactivation d'un courant d'hydrogène dans un réacteur tubulaire en régime laminaire. La présente Note rapporte les premiers résultats de cette étude, qui se poursuit actuellement. L'hydrogène moléculaire est soumis à l'irradiation ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) en présence de vapeur de mercure et se désactive dans un réacteur en pyrex de 10 à 15 mm de diamètre où il circule à grande vitesse (de l'ordre de 100 cm/s). La décroissance de l'activité réductrice est mesurée le long de l'axe du tube par photolorimétrie du bleuissement de l'anhydride molybdique (<sup>3</sup>). La pression est le plus souvent égale à 1 atm., mais peut être réduite jusqu'aux environs de 50 torr. Un autre mode d'activation par effluve électrique a également été utilisé. Les taux de dissociation obtenus sont très faibles : la puissance photochimique absorbée est de l'ordre de  $10^{-8}$  einstein/cm<sup>3</sup>.s, ce qui correspond sous 1 atm à un taux de dissociation de  $6 \cdot 10^{-7}$ .

On peut s'attendre *a priori* à observer les réactions suivantes dans le tube, suivant que les particules actives sont des atomes ou des molécules excitées en vibration H'<sub>2</sub> :



On constate tout d'abord que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'espèce réductrice.

En portant le logarithme de l'activité C en fonction de l'abscisse axiale, on obtient sensiblement des droites dont la pente est indépendante de l'intensité d'irradiation (*fig. 1*). Rapportée au temps de séjour moyen  $t$ , l'activité réductrice est ainsi proportionnelle à  $\exp - t/\tau$ .  $\tau$  est le temps de relaxation de la réaction.



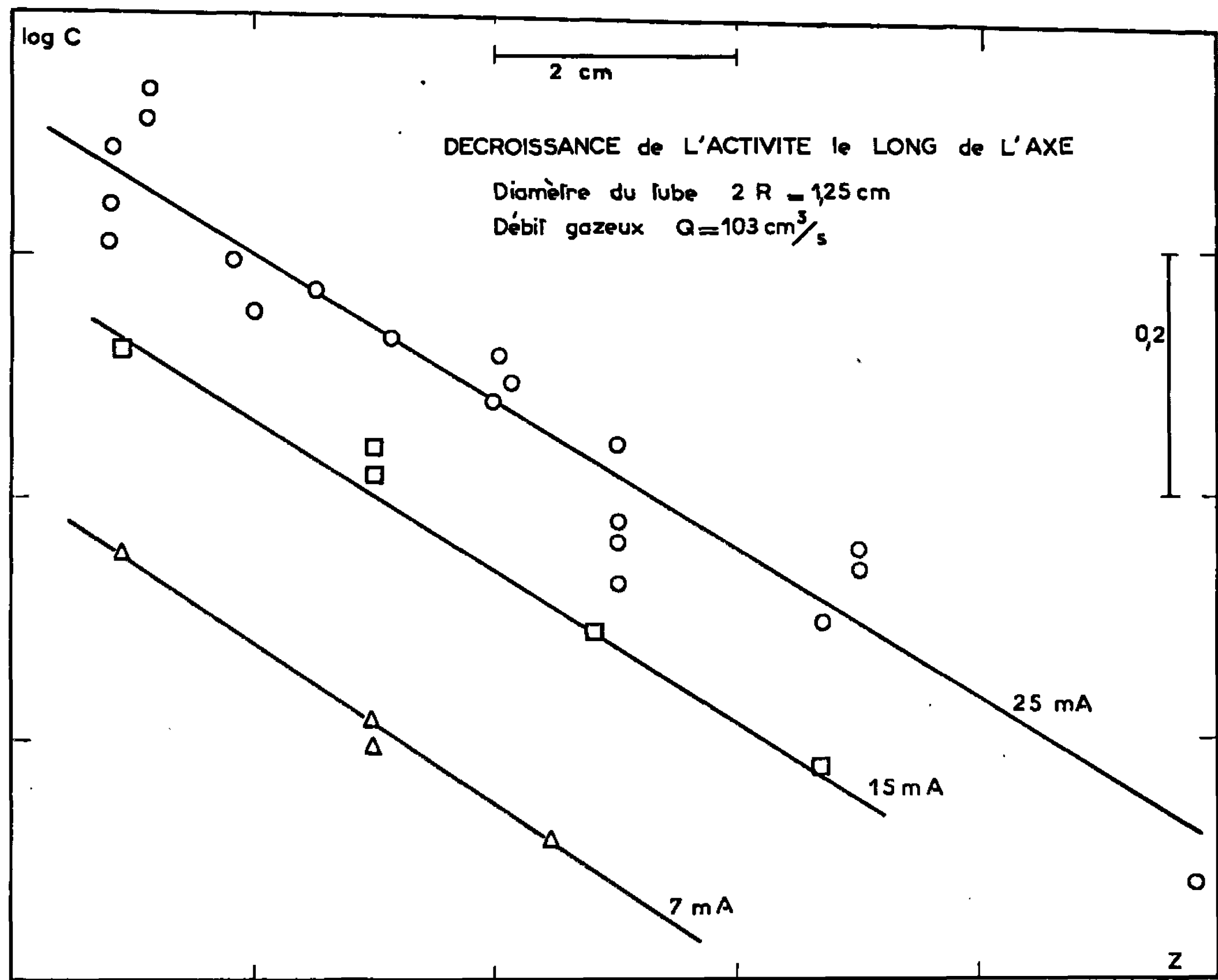


Fig. 1.

Ce résultat exclut la réaction (1), du second ordre par rapport à l'espèce réductrice. On peut distinguer le processus homogène (3) des processus hétérogènes (2) et (4), en examinant l'influence de la pression sur le temps de relaxation expérimental  $\tau$ . Le tableau I montre que  $\tau$  est fonction croissante de  $p$ , ce qui exclut la réaction (3). Celle-ci implique en effet un temps de relaxation inversement proportionnel à la pression.

TABLEAU I.

Diamètre du tube :  $2R = 1,5$  cm.

$p$ (torr).	$\tau_{\text{exp}} \cdot 10^3$ s.	$p$ (torr).	$\tau_{\text{exp}} \cdot 10^3$ s.
751 .....	$52 \pm 5$	184 .....	$18 \pm 5$
470 .....	$43 \pm 5$	77 .....	$21 \pm 5$
290 .....	$31 \pm 5$		

Les résultats peuvent s'interpréter dans le cadre d'une théorie générale de la compétition entre réactions hétérogènes, homogènes, et processus diffusionnels. On peut ainsi montrer (4) que si la diffusion axiale est négligeable,  $\tau$  est sensiblement donné par

$$(5) \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau'} + \frac{1}{\tau_c + \tau_0},$$



où  $\tau'$  est le temps de relaxation de la réaction homogène;  $\tau_c \approx R^2/5,8 D$  traduit la diffusion homogène des particules en direction de la paroi ( $R$  est le rayon du tube et  $D$  la diffusivité des particules);  $\tau_0 = 2R/\gamma \bar{c}$  traduit la réaction hétérogène à la paroi,  $\bar{c}$  est la vitesse moyenne d'agitation thermique tandis que  $\gamma$  représente le rendement de choc de la réaction. Ici, la réaction homogène est négligeable,  $\tau'$  est très élevé et  $\tau \neq \tau_c + \tau_0$ .

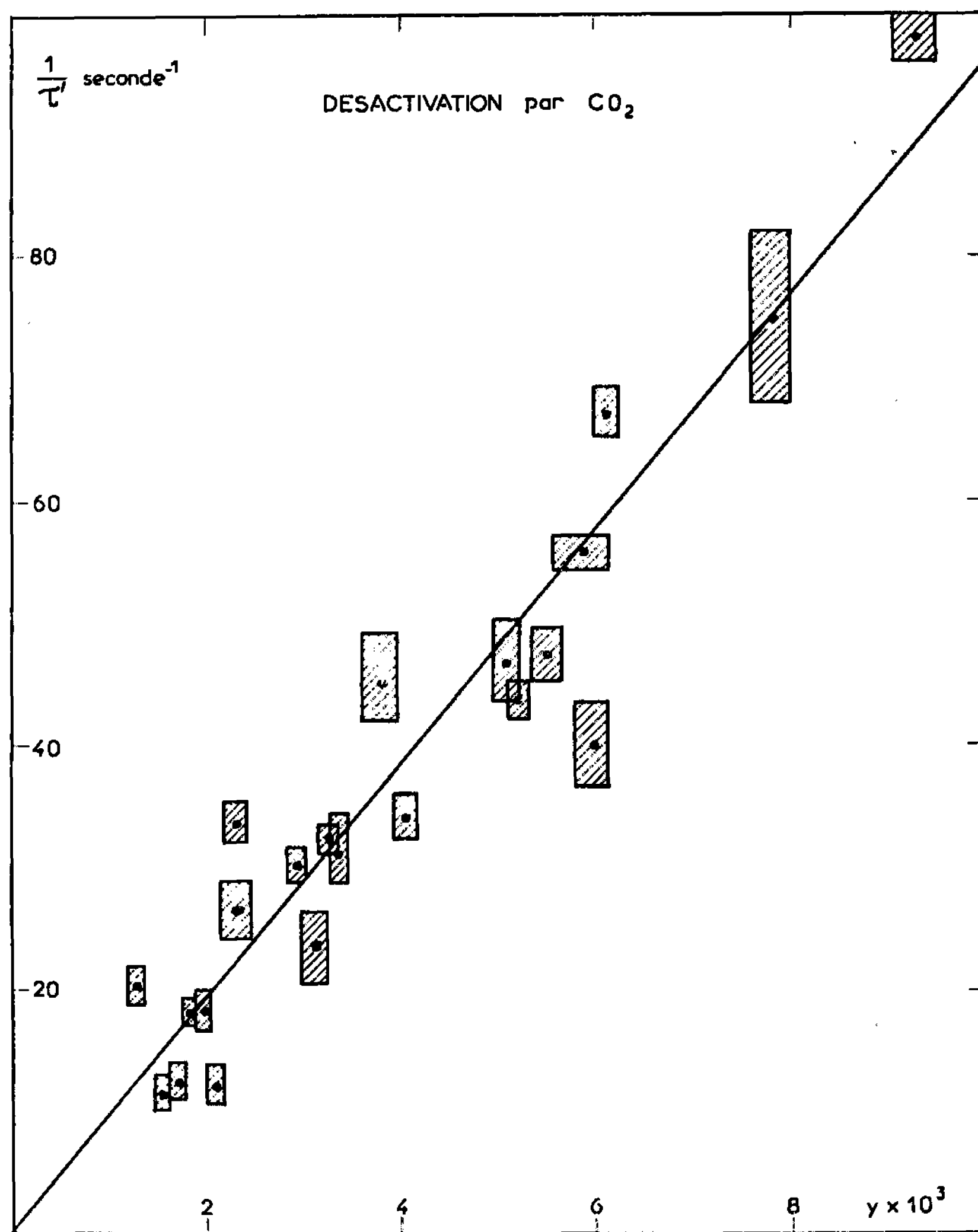


Fig. 2.

$\tau_c$  est proportionnel à  $p$  par  $1/D$  de sorte que  $\tau$  est bien fonction linéaire croissante de  $p$ . On calcule ainsi une diffusivité  $D$  sous 1 atm. voisine de  $3 \text{ cm}^2/\text{s}$  et un rendement de choc  $\gamma$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$ , en bon accord avec les résultats d'autres déterminations (2). Restent donc en présence les processus hétérogènes (3) et (4).

Compte tenu de la valeur du taux de dissociation et de la constante de recombinaison triparticulaire de la réaction (1), il semble bien que la réaction du second ordre (1) devrait être observée s'il s'agissait d'atomes



d'hydrogène. Or nous n'avons jamais trouvé qu'une réaction du premier ordre.

D'autre part, nous avons injecté en aval de la zone d'activation un faible courant d'hydrogène secondaire chargé de  $\text{CO}_2$  ( $< 1\%$  au total). On observe une forte diminution de l'activité.

Or, la réaction homogène  $\text{H} + \text{CO}_2$  ne se produit pas, ainsi que l'a montré H. S. Taylor <sup>(5)</sup>. On peut calculer par exemple que la constante d'équilibre du processus  $\text{H} + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{OH}$  est de  $10^{-16}$  à la température ordinaire. De plus, le temps de relaxation de réaction de désactivation due au  $\text{CO}_2$  peut être quantitativement représenté par  $\tau' = \tau_1/y$  où  $y$  est la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  dans le courant gazeux ( $y < 10^{-2}$ ) (fig. 2). Sous 1 atm, on trouve  $\tau_1 \approx 10^{-4}$  s.

On observe un phénomène qualitativement analogue avec une injection secondaire de traces de vapeur d'eau. Pour rendre compte de ces résultats avec des atomes d'hydrogène, il faut supposer que la réaction de désactivation secondaire est hétérogène, que l'impureté désactivante s'adsorbe à la paroi avec un taux de recouvrement proportionnel à  $y$ , et que le rendement de choc sur la paroi recouverte est considérablement plus élevé que sur la paroi non recouverte. Dans l'hypothèse d'une molécule  $\text{H}'_2$  excitée en vibration,  $\tau_1$  représente le temps de relaxation homogène sous une atmosphère de la réaction



On peut alors estimer que le nombre de chocs moyen nécessaire à la désactivation par collision  $\text{H}'_2 - \text{CO}_2$  est  $\bar{\nu}_{\text{H}'_2 - \text{CO}_2} \approx 2 \cdot 10^6$ . L'absence de réaction (3) implique que  $\bar{\nu}_{\text{H}'_2 - \text{H}_2} > 10^6$ . Des expériences sont en cours pour trancher définitivement entre ces hypothèses.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(1) J. VILLERMAUX, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1023.

(2) J. VILLERMAUX, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1033.

(3) J. VILLERMAUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4725.

(4) J. VILLERMAUX (en préparation).

(5) H. S. TAYLOR et A. L. MARSHALL, *J. Phys. Chem.*, 29, 1925, p. 1140.

(Laboratoire de Génie chimique  
de l'École Nationale supérieure des Industries chimiques,  
Centre de Cinétique physicochimique du C. N. R. S.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance paramagnétique du complexe à transfert de charge diméthylaniline-chloranile*. Note (\*) de MM. J. J. ANDRÉ et GILBERT WEILL, transmise par M. Adolphe Pacault.

De nombreux complexes à transfert de charge présentent un signal de résonance paramagnétique électronique. Son origine est discutée suivant les auteurs en termes :

- de signaux provenant de chacun des radicaux-ions;
- de résonance d'un état triplet;
- d'électrons piégés dans la matrice solide.

Ce n'est que dans le cas de certains « sels » du tétracyanoquinodiméthane qu'on a pu montrer sans équivoque la présence d'un état triplet <sup>(1)</sup> et l'on a pu rejeter dans le cas des complexes *p*-phénylènediamine - chloranile l'hypothèse d'un niveau d'impureté <sup>(2)</sup>.

Nous avons choisi d'étudier les complexes 1 : 1 formés par le chloranile (CA) comme accepteur et le motif diméthylaniline (DMA) comme donneur, le complexe étant formé et étudié sous différentes formes :

- poudre polycristalline du complexe DMA-CA <sup>(3)</sup>;
- complexe solide amorphe du polydiméthylaminostyrène (PA) et du CA;
- solutions de ces deux complexes.

Les spectres, effectués sur un « Varian 4500 » travaillant dans la bande X, sont donnés dans la figure 1. La variable  $c = 1/g$  est portée en abscisse, l'étalonnage effectué en cavité double à  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  par comparaison avec le peroxyaminodisulfonate de K et mesure de fréquence. Dans tous les cas, les complexes à l'état solide présentent un signal asymétrique alors que les solutions présentent un signal symétrique, tous voisins de  $g = 2$ . La solution solide obtenue par cristallisation du benzène présente la même allure que le solide, ce qui peut correspondre à l'effet d'une précipitation ou à la simple restriction du mouvement.

Le produit n'étant pas conducteur, on peut interpréter le signal asymétrique de deux manières :

- en le supposant dû à la superposition des signaux dus aux deux radicaux-ions, dont l'un se recombinerait très facilement en solution;
- en attribuant au complexe une anisotropie du facteur  $g$  comme le suggèrent Browne, Ottenberg et Brandon <sup>(4)</sup>.

Dans cette dernière hypothèse, on peut ajuster la courbe théorique correspondant à un tenseur  $c = 1/g$  à symétrie axiale et en déduire les deux valeurs  $c_{\perp}$  et  $c_{\parallel}$ . Les mouvements moléculaires en solution conduiront à un signal unique de facteur  $c = 1/g = 1/3 (c_{\parallel} + 2c_{\perp})$ . C'est exactement ce qui est observé sur les complexes DMA + CA (à l'état solide :  $c_{\perp} = 0,49810$ ,  $c_{\parallel} = 0,49940$ ,  $c_{\text{sol}} = 0,49860$ ).



Dans la première hypothèse la valeur de  $g$  solution devrait correspondre à l'un des pics en lesquels se laisse décomposer le spectre à l'état solide. On peut donc l'éliminer.

La variation du signal avec la température permet de compléter les hypothèses sur l'origine du paramagnétisme. Il faut noter qu'il est nécessaire d'opérer à très basse puissance ( $10^{-3}$  W) et d'extrapoler les courbes

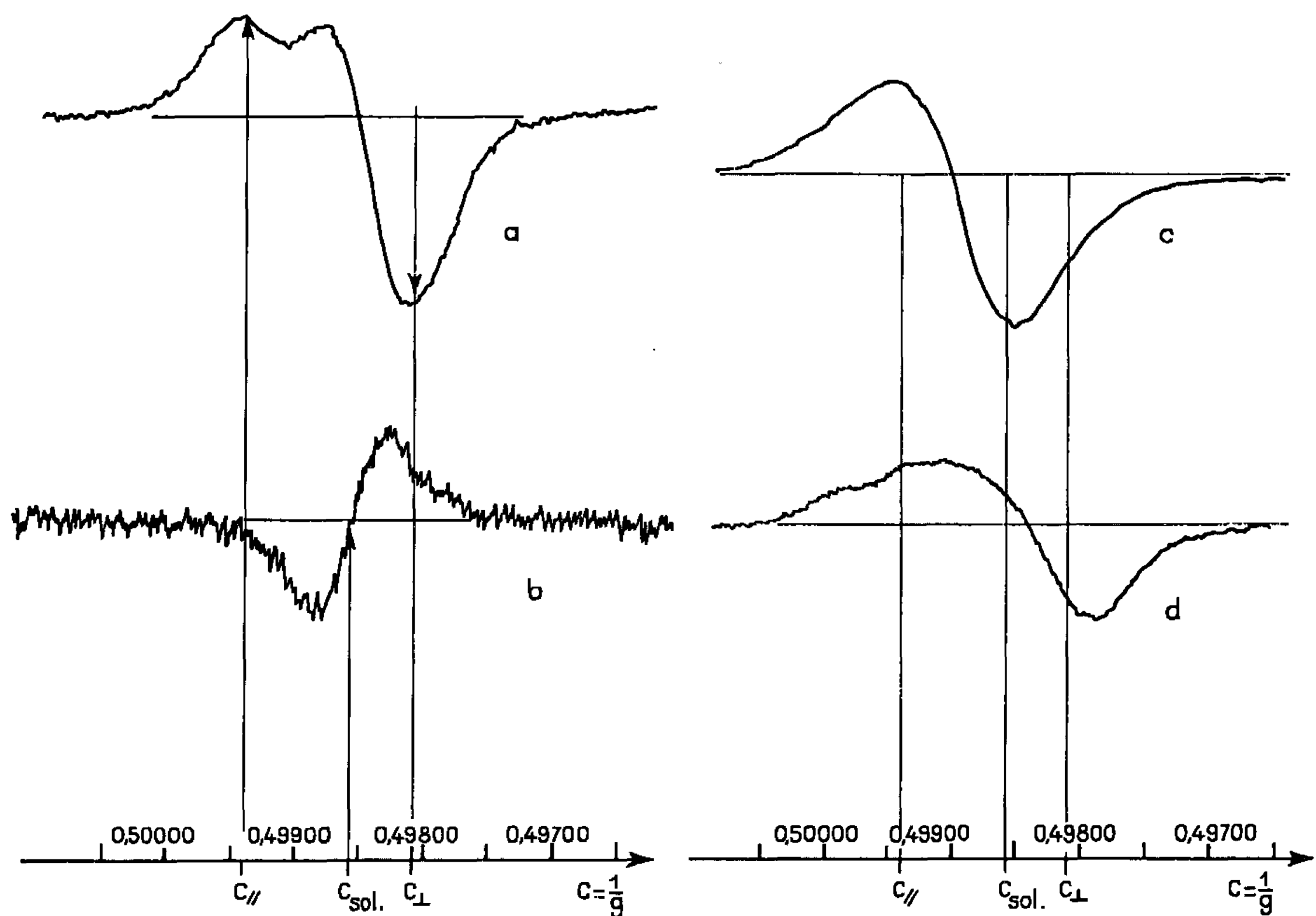


Fig. 1. — Spectres de RPE.

- (a) DMA + CA solide à température ambiante;
- (b) DMA + CA en solution dans l'acétonitrile à température ambiante;
- (c) PA + CA solide à température ambiante;
- (d) PA + CA en solution dans le benzène à 77°K.

de saturation. On vérifie ainsi que les raies sont bien inhomogènes. Dans ces conditions la hauteur  $h$  du signal varie suivant une loi <sup>(6)</sup>

$$h = A H_1 (1 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2)^{-\frac{1}{2}},$$

où

$H_1$  est le champ hyperfréquence;

$\gamma$  le rapport gyromagnétique;

$T_1$ ,  $T_2$  les deux temps de relaxation dont on peut tirer le produit de l'expérience.

Les courbes de saturation de la figure 2 et les courbes de variation thermique de la figure 3 ont été obtenues en cavité double en utilisant



comme étalon maintenu à température ambiante un monocristal de sulfate de cuivre ou du dextrose pyrolysé.

Les valeurs du produit  $T_1 T_2$  sont de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  s<sup>2</sup> à température ordinaire et croissent lorsque la température diminue. Une valeur approchée de  $T_2$  peut être déduite de l'allure des courbes de saturation aux puissances élevées ( $T_2 > 5 \cdot 10^{-7}$  s).

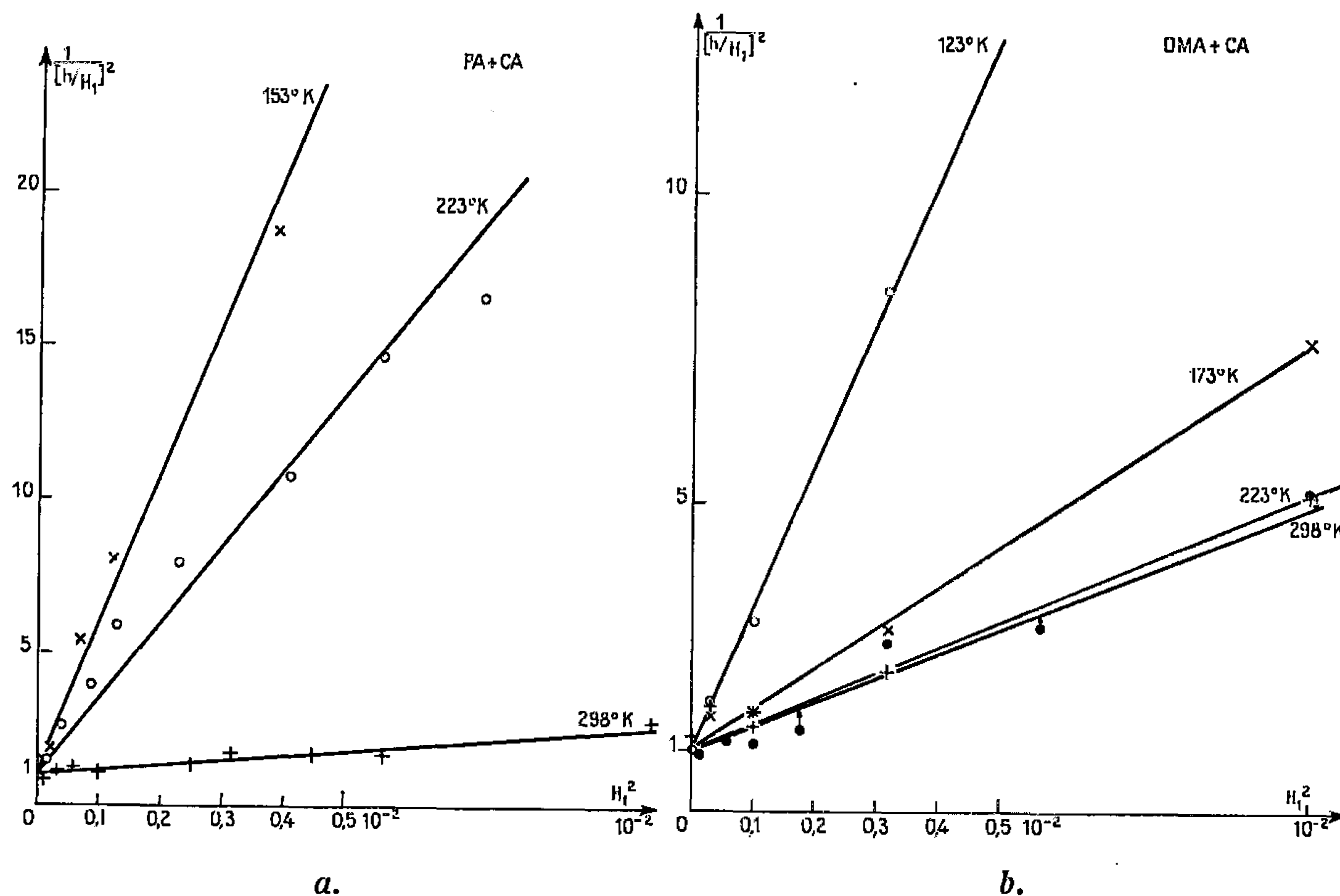


Fig. 2. — Courbes de saturation à différentes températures.

(a) PA + CA solide.

T.	$T_1 T_2$ .
290°K.....	$0,3 \cdot 10^{-11}$ s <sup>2</sup>
223 » .....	$5,7 \cdot 10^{-11}$ »
153 » .....	$1,7 \cdot 10^{-10}$ »

(b) DMA + CA solide.

T.	$T_1 T_2$ .
298°K.....	$1,1 \cdot 10^{-11}$ s <sup>2</sup>
223 » .....	$1,1 \cdot 10^{-11}$ »
173 » .....	$1,1 \cdot 10^{-11}$ »
123 » .....	$5,0 \cdot 10^{-11}$ »

Les courbes de variation du produit  $I.T$  en fonction de  $T$  (°K) (où  $I$  est l'intensité intégrée du signal) indiquent que l'état fondamental du complexe cristallin est diamagnétique. L'expression théorique de la variation du produit  $I.T$  pour un équilibre singulet-triplet est de la forme  $3/(3 + e^{\Delta E/kT})$ . Pour  $\Delta E > 0$  (singulet fondamental)  $I.T$  croît régulièrement à partir de 0. La variation du complexe cristallin est en bon accord avec l'expression théorique pour  $\Delta E = +0,02$  eV. Pour le complexe polymérique, la décroissance observée ne peut pas être entièrement attri-



buée à un équilibre triplet fondamental-singulet avec  $\Delta E < 0$ . En effet, le produit I.T ne varie dans ce cas que de 25 % entre 0°K et les températures élevées. Il est vraisemblable que la décroissance observée est due au fait que l'agitation thermique tend à diminuer le recouvrement des orbitales du donneur et de l'accepteur, ce qui conduit à une diminution du poids de la structure ionique dans l'état fondamental qui est très peu ionique <sup>(7)</sup>.

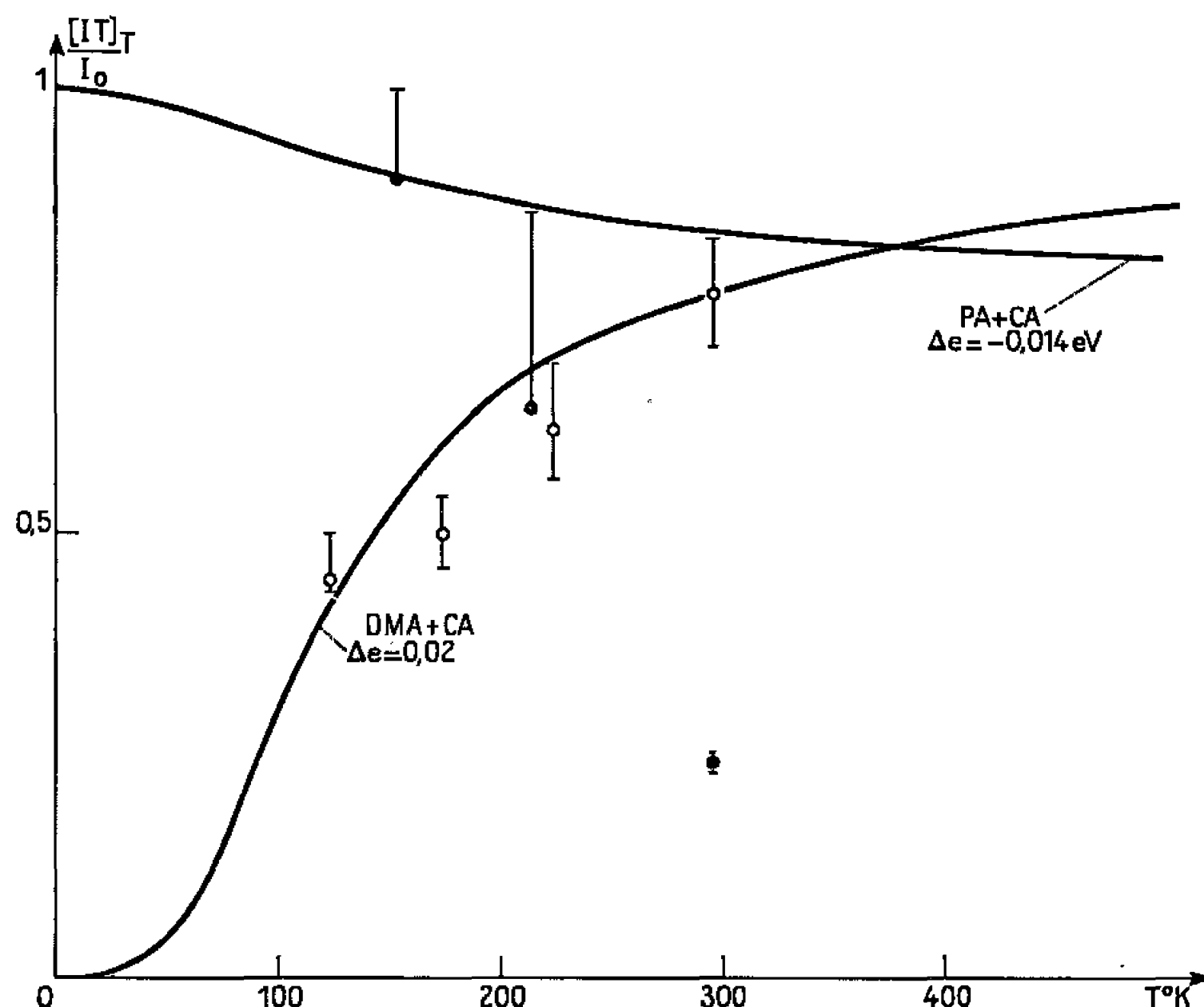


Fig. 3. — Variation thermique des complexes PA + CA(●) et DMA + CA(O) à l'état solide. On a porté les courbes théoriques d'un équilibre singulet-triplet avec  $\Delta E = 0,02$  eV et  $\Delta E = -0,014$  eV.

L'état excité du complexe étant, par contre, très ionique, nous avons vérifié la possibilité de photoexcitation du signal de résonance. L'expérience fournit déjà une valeur inférieure du temps de vie de l'état paramagnétique excité évidemment égal au rapport du nombre de centres créés au nombre de photons absorbés. On trouve  $\tau > 10^{-4}$  s. Des études sont en cours pour obtenir le spectre de cette photoexcitation.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

<sup>(1)</sup> D. B. CHESNUT et W. D. PHILLIPS, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1002.

<sup>(2)</sup> A. OTTENBERG, C. J. HOFFMAN et JEANNE OSIECKI, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1898.

<sup>(3)</sup> HIROO INOKUCHI, KUNIHICO IKEDA et HIDEO AKAMATU, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1960, p. 1622.

<sup>(4)</sup> M. E. BROWNE, A. OTTENBERG et R. L. BRANDON, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3265.

<sup>(5)</sup> J. W. SEARL, R. C. SMITH et S. J. WYARD, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A, 74, 1959, p. 491.

<sup>(6)</sup> A. ABRAGAM, *Les principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, 1961, p. 48.

<sup>(7)</sup> Y. MATSUNAGA, *Nature*, 205, 1965, p. 72.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,  
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Stades de diffusion dans un alliage de fer-nickel 50 % irradié aux électrons et aux neutrons.* Note (\*) de MM. **WILLIAM CHAMBRON**, **ANDRÉ CHAMBEROD** et **JEAN PAULEVÉ**, transmise par M. Louis Néel.

Le recuit sous champ magnétique de fer-nickel 50 % irradié à 77°K aux neutrons et à 20°K aux électrons, montre l'existence de plusieurs stades d'établissement de l'anisotropie magnétique uniaxiale; la diffusion dans chaque stade est due à un défaut ou un mécanisme distinct. Des mesures de perméabilité magnétique et de résistance électrique complètent l'étude.

Nous avons déjà montré que l'alliage fer-nickel 50 % irradié aux électrons <sup>(1)</sup> ou aux neutrons <sup>(2)</sup>, puis recuit sous champ magnétique, présentait un accroissement d'anisotropie magnétique uniaxiale permettant l'étude de la diffusion due aux défauts stockés pendant l'irradiation.

Nous avons irradié des échantillons de fer-nickel 50 % obtenus à partir de fer et de nickel de fusion de zone, aux neutrons rapides à 77°K et aux électrons de 2 MeV à 20°K. Ces échantillons ont subi ensuite des recuits isochrones 10°C/20 mn, sous champ magnétique. Les courbes des figures 1 a et 2 a montrent pour diverses doses d'irradiation les accroissements d'énergie d'anisotropie magnétique uniaxiale, à chaque palier de recuit.

Nous avons complété ces expériences par des mesures de perméabilité magnétique sur des échantillons irradiés de la même manière et réchauffés linéairement. Les échantillons étaient désaimantés périodiquement selon les méthodes du traînage magnétique <sup>(3)</sup>. La perméabilité décroît au cours du recuit; chaque désaimantation la restaure partiellement. Dans l'intervalle de temps séparant deux désaimantations successives, elle passe de la valeur  $\mu(T)$  à la valeur  $\mu(T) - \Delta\mu(T)$ . Les figures 1 b et 2 b donnent en traits pointillés  $\Delta\mu(T)$  et en traits pleins la dérivée de  $\mu(T)$  par rapport à la température T.

Enfin l'irradiation à basse température produit une augmentation de la résistance électrique. La figure 3 montre les divers stades de restauration après une irradiation aux neutrons à 77°K. Si l'irradiation est faite aux électrons à 20°K, d'autres stades de restauration apparaissent entre 20 et 77°K.

La complexité des phénomènes observés prouve que, même par bombardement aux électrons, la diffusion sous irradiation est due à plusieurs types de défauts. Nous désignerons par A, B et C les trois groupes importants de stades de diffusion.

Les stades de décroissance de perméabilité sont en concordance avec les stades de croissance de l'anisotropie; il est donc probable que ces deux phénomènes sont liés, la formation d'une anisotropie magnétique fixant progressivement les parois de Bloch.



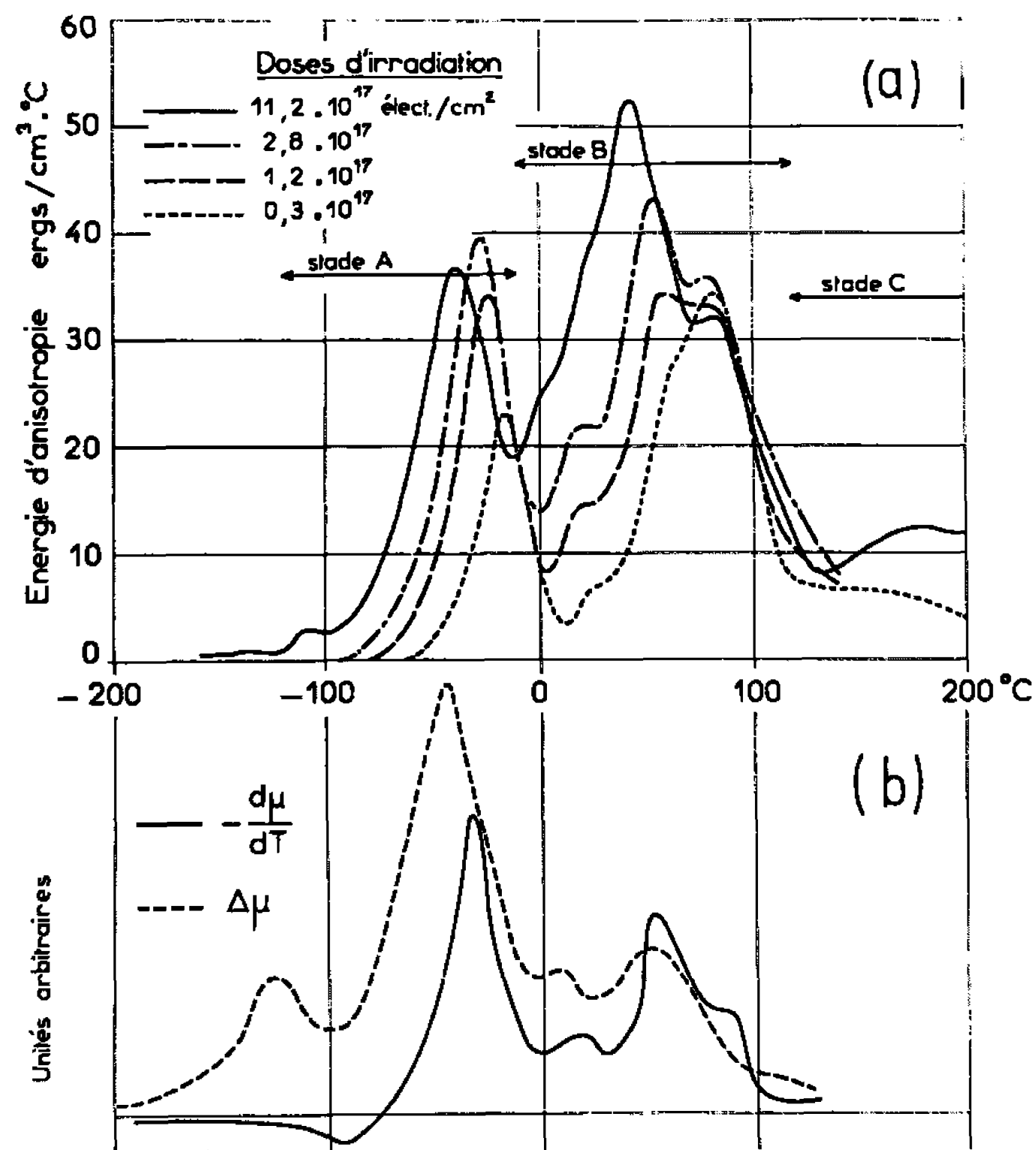


Fig. 1. — Stades de recuit du fer-nickel 50 % irradié aux électrons de 2 MeV.

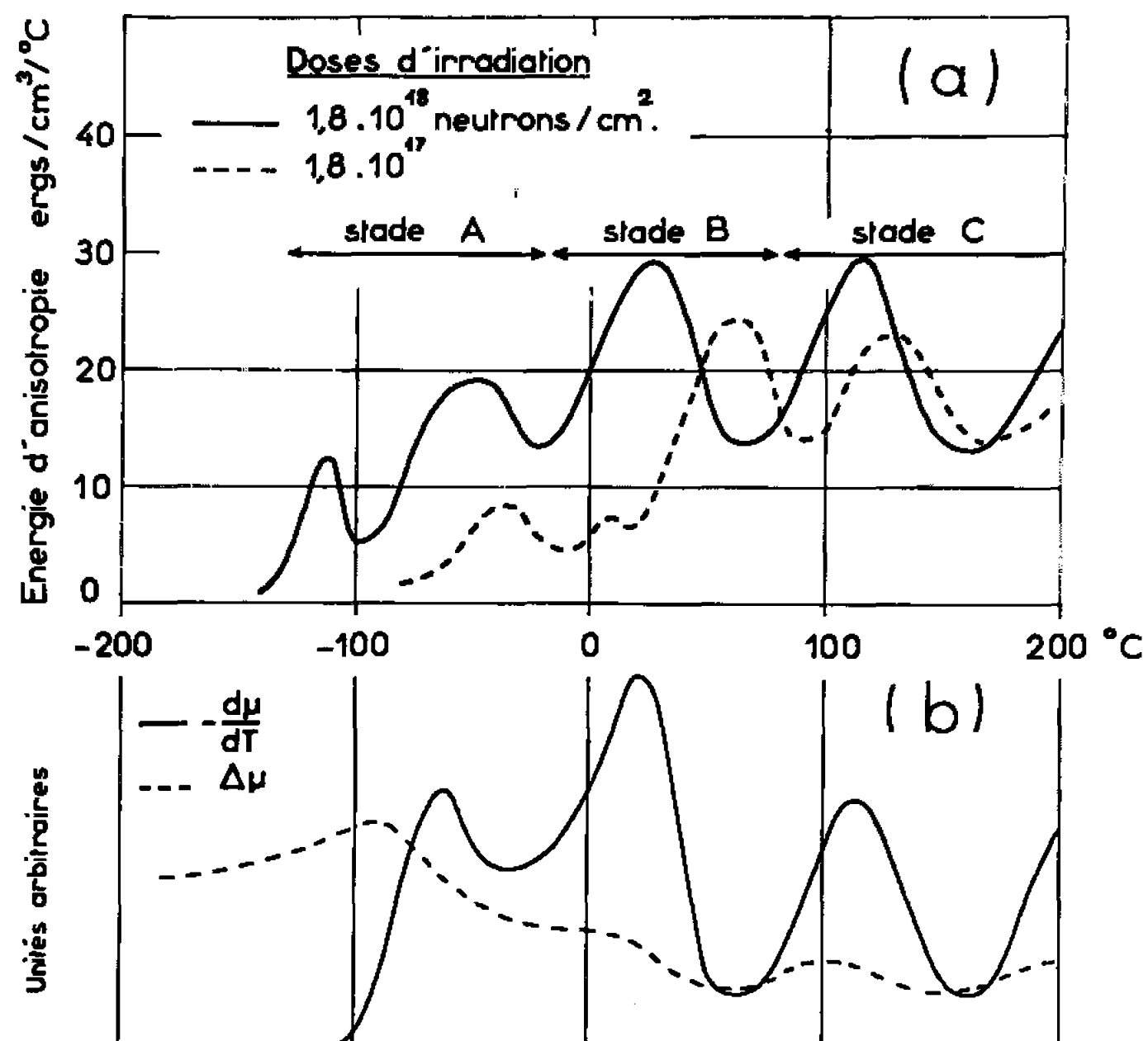


Fig. 2. — Stades de recuit du fer-nickel 50 % irradié aux neutrons rapides.



D'importants stades de décroissance de la résistance électrique s'échelonnent entre  $-230$  et  $-120^{\circ}\text{C}$ ; ils ne sont pas accompagnés de redistribution des atomes de l'alliage et sont sans doute dus, entre autres, à la guérison de paires de Frenkel proches. A la fin du recuit la résistance de l'échantillon est plus faible qu'avant irradiation; cela résulte de l'établissement d'un début d'ordre FeNi.

Si l'on admet pour l'irradiation aux électrons de  $2\text{ MeV}$  une section efficace de déplacement d'atomes de  $70\text{ barns}$ , le nombre d'atomes déplacés par site atomique serait  $C = 80 \cdot 10^{-6}$  pour la plus grande dose de la figure 1 *a*. Aux neutrons, avec une section efficace de  $2\text{ barns}$  et une gerbe de  $400$  déplacements à chaque choc primaire, on aurait  $C = 160 \cdot 10^{-6}$  pour la petite dose de la figure 2 *a*. Il semble donc que, pour des concen-

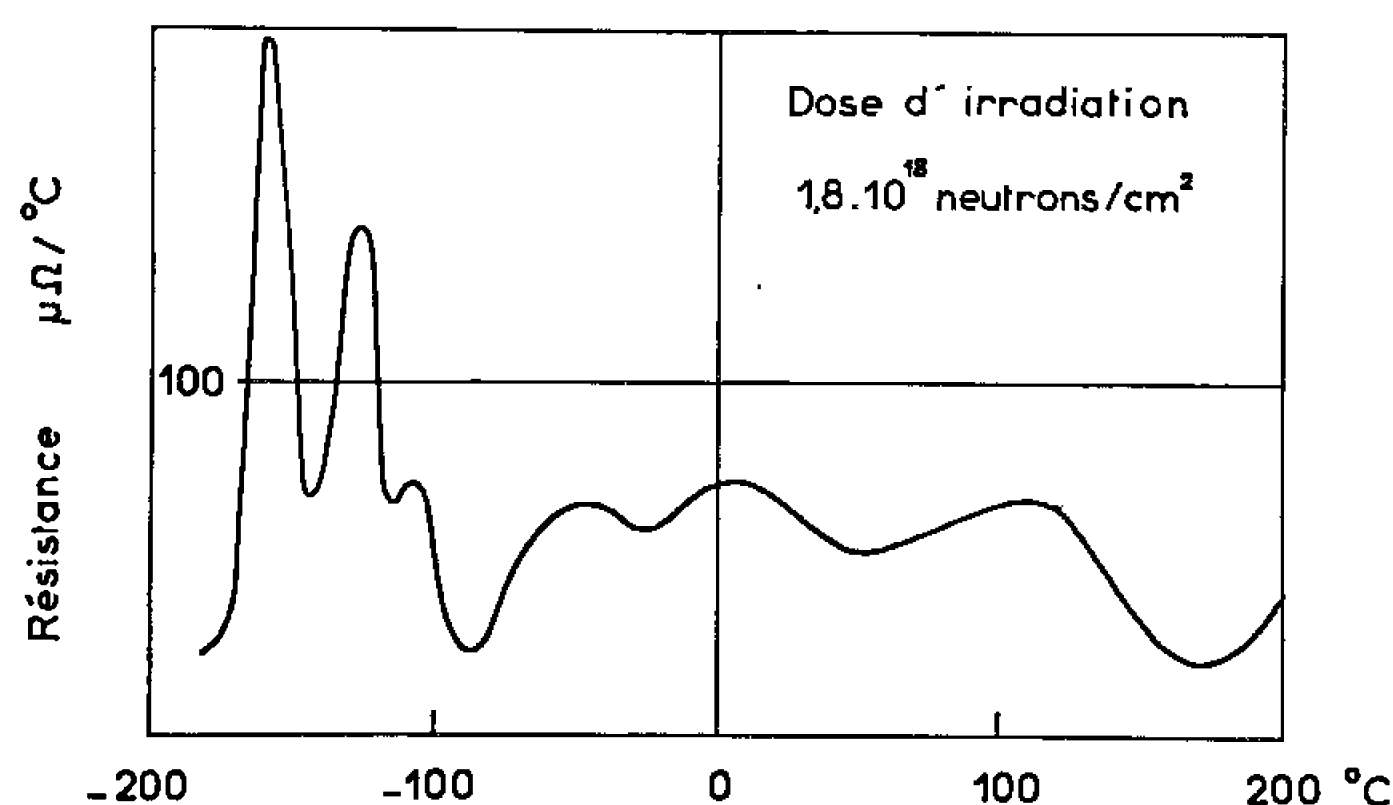


Fig. 3. — Stades de diminution de la résistance électrique du fer-nickel 50 % irradié aux neutrons rapides.

trations moyennes en défauts comparables, la diffusion soit plus importante après l'irradiation aux électrons (près de 4 fois plus pour le stade A). Ceci tend à prouver que la répartition des défauts créés par les neutrons, à la dose de  $1,8 \cdot 10^{17}\text{ neutrons rapides/cm}^2$ , est encore très inhomogène.

D'autre part, avec les doses d'électrons utilisées, le nombre d'atomes déplacés ( $C = 2$  à  $80 \cdot 10^{-6}$ ) est du même ordre de grandeur que le nombre d'impuretés (estimé à  $20 \cdot 10^{-6}$ ). Il faut s'attendre, à ces faibles doses, à des interactions importantes entre les défauts et les impuretés, ce qui explique la complexité des phénomènes.

Le stade A est bien le premier stade de diffusion, puisqu'une longue irradiation sous champ magnétique à  $-195^{\circ}\text{C}$  n'a donné aucune anisotropie magnétique induite (<sup>2</sup>). L'énergie d'anisotropie totale développée pendant le stade croît beaucoup moins vite que la dose d'irradiation. Le défaut responsable s'annihile proportionnellement plus vite pour les doses élevées, puisque, dans la figure 1 *a*, la courbe correspondant à la plus grande dose recoupe les autres. On peut donc penser que les défauts en cause sont des interstitiels migrant à longue distance, et s'annihilant



en grande partie dans les lacunes. En effet, un modèle supposant une annihilation des interstitiels dans les lacunes et dans des pièges fixes non saturables permet d'expliquer la forme et le déplacement du pic quand la dose croît (\*).

Le stade B est le plus important dans les deux types d'irradiation. On peut penser qu'il est dû en partie à la diffusion par les lacunes subsistant après le recuit des interstitiels. Mais sa décomposition en au moins trois sous-stades, et la déformation de la courbe de la figure 1 a en fonction de la dose d'irradiation, montrent que les interactions défauts-impuretés y jouent un grand rôle.

Le stade C est beaucoup plus important après l'irradiation neutronique. Il semble donc qu'il soit principalement dû à une diffusion par lacunes provenant de la destruction d'agglomérats. En effet, dans l'irradiation aux neutrons, par suite de la concentration locale élevée en lacunes, la formation d'agglomérats doit jouer un rôle plus important que dans l'irradiation aux électrons.

*En conclusion*, l'accélération du processus de diffusion par irradiation a lieu suivant plusieurs mécanismes, dont le modèle par lacunes n'est qu'un élément.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(1) W. CHAMBRON, D. DAUTREPPE, L. NÉEL et J. PAULEVÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2037.

(2) J. PAULEVÉ et D. DAUTREPPE, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 522.

(3) P. MOSER, *Thèse*, 1965 (C.E.N., Grenoble, B.P. n° 269).

(4) W. CHAMBRON, A. CHAMBEROD, J. PAULEVÉ et D. DAUTREPPE, Communication à l'Assemblée générale de 1966 sur la Diffusion, Baden-Baden, 1<sup>er</sup>-3 juin 1966.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble, B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Susceptibilité magnétique de mélanges solides et liquides de  $\text{NiCl}_2$  et de  $\text{CoCl}_2$  avec l'eutectique  $\text{LiCl-KCl}$ . Note (\*) de MM. ALEXANDRE BERLIN et NGUYEN-NGHI, présentée par M. Francis Perrin.*

La susceptibilité magnétique de  $\text{NiCl}_2$  ou de  $\text{CoCl}_2$  dans l'eutectique  $\text{LiCl-KCl}$  présente une brusque discontinuité lors de la fusion. A la resolidification cette discontinuité s'observe encore pour le nickel mais non pour le cobalt.

Pour contribuer à la connaissance du comportement magnétique des métaux de transition dans les sels fondus, nous avons étudié en particulier la susceptibilité magnétique des solutions de  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{CoCl}_2$  dans  $\text{LiCl-KCl}$  à l'état solide et liquide.

*Partie expérimentale.* — Nous avons préparé sous vide les produits anhydres  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  et l'eutectique  $\text{LiCl-KCl}$ . Des mélanges mécaniques ayant la composition du tableau I ont été préparés à partir de poudres fines broyées ensemble.

TABLEAU I.

*Composition pondérale des mélanges*

Eutectique.		42,6 % $\text{LiCl}$ , 57,4 % $\text{KCl}$ .
Sel.		Composition.
$\text{NiCl}_2$	(I) . . . . .	22,2 %
$\text{NiCl}_2$	(II) . . . . .	17,4
$\text{CoCl}_2$	(I) . . . . .	34,4
$\text{CoCl}_2$	(II) . . . . .	13,6

Afin d'éliminer le problème de la variation de volume de l'échantillon avec la température, nous avons utilisé la méthode de Faraday (1) pour la détermination des susceptibilités magnétiques. Le produit  $H(\partial H/\partial X)$  a été mesuré par ailleurs et trouvé constant à 3 % près sur un déplacement vertical supérieur de 20 % à la hauteur totale des échantillons étudiés.

Les mesures ont été faites de la température ambiante à 850°K.

*Résultats.* — Les résultats sont présentés dans les figures 1 et 2 respectivement pour le nickel et le cobalt. Les valeurs des susceptibilités molaires ont été corrigées en tenant compte des valeurs du diamagnétisme ionique ( $\text{Cl}^- = -23 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{Li}^+ = -1 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{K}^+ = -15 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{Co} = -13 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{Ni} = -13 \cdot 10^{-6}$  u. C. G. S.).

La partie A de la figure 1 correspond au mélange mécanique  $\text{NiCl}_2 + \text{LiCl-KCl}$  eutectique solide. La partie B se rapporte à ce même



mélange (à l'état fondu), tandis que la partie C est relative au produit après resolidification. Pour comparaison, nous avons indiqué, d'une part les résultats de Trzebiatowski et Mulak <sup>(2), (3)</sup> relatifs à la composition 18,7 % en  $\text{NiCl}_2$ , et d'autre part, ceux de Laurent <sup>(4)</sup> pour  $\text{NiCl}_2$  anhydre pur.

Les courbes A, B et C dans la figure 2 relative au cobalt correspondent aux mêmes états physiques indiqués pour le nickel dans la figure 1. Nous avons aussi reporté les valeurs de  $\chi_M$  pour  $\text{CoCl}_2$  pur donnés par Fehrenbach <sup>(5)</sup> et Elliot <sup>(6)</sup>.

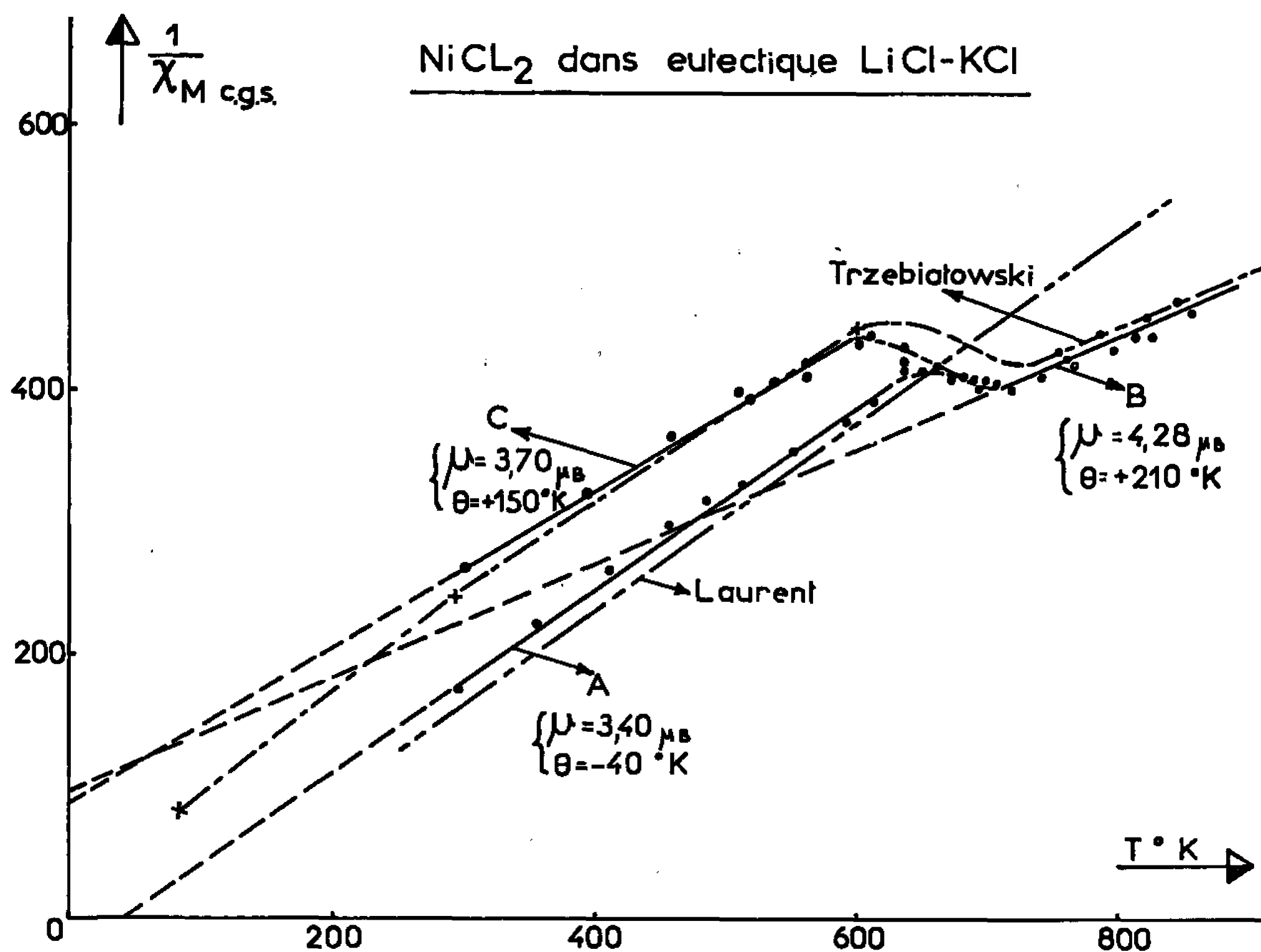


Figure 1

La dispersion des points expérimentaux sur les courbes B pourrait être due, d'une part à un écart entre la température vraie du produit et celle mesurée et, d'autre part, aux faibles valeurs des forces magnétiques.

Les moments magnétiques  $\mu$  et les valeurs de la constante de Weiss,  $\theta$ , déduits de la relation  $\mu = 2,828 [\chi_M (T + \theta)]^{1/2}$  sont indiqués dans les figures.

*Discussion.* — I. Pour  $\text{NiCl}_2$ , ces résultats concordent avec ceux indiqués par Trzebiatowski et Mulak. On observe en particulier une discontinuité de  $\chi_M$  lors de la resolidification de la phase liquide. Cependant cette discontinuité n'est pas observée pour cette même transition en ce qui concerne la solution de  $\text{CoCl}_2$  dans l'eutectique LiCl-KCl.



II. La différence entre les susceptibilités magnétiques du nickel et du cobalt dans les deux phases solides (A et C) pourrait être expliquée par un changement de l'environnement de l'ion magnétique. En effet, nos diagrammes de diffraction X de la phase C montrent que le nickel et le cobalt se trouvent dans de nouvelles phases non identifiées à l'heure actuelle : les structures propres à  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{CoCl}_2$  ont totalement disparu même pour des compositions de 50 % molaires.

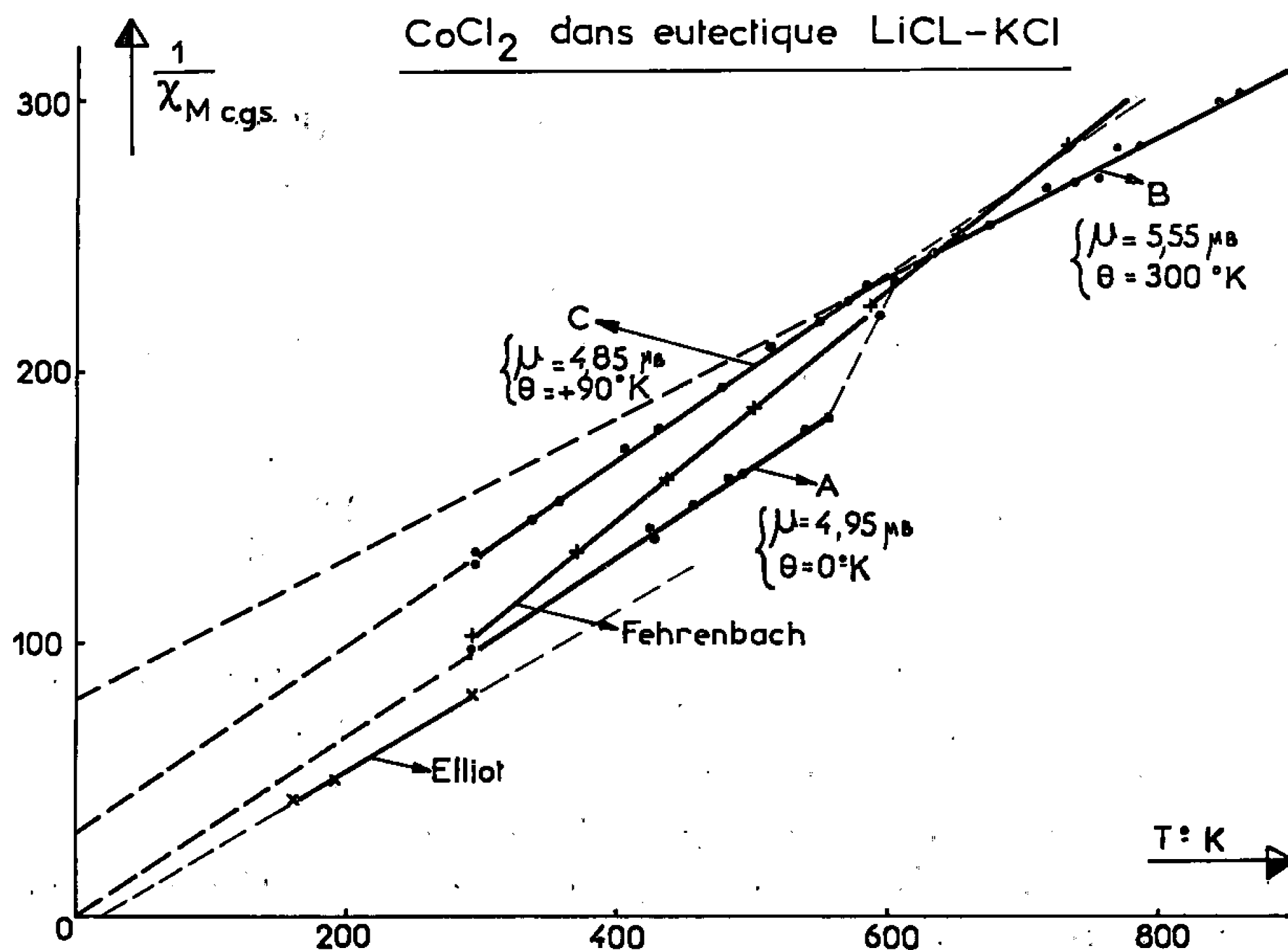


Figure II

III.  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{CoCl}_2$  sont classés comme antiferromagnétiques malgré le signe de leur constante de Weiss <sup>(7)</sup>. Il est à remarquer que pour les phases B et C (nickel et cobalt) les constantes de Weiss prennent le signe opposé et ont des valeurs absolues beaucoup plus grandes.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(1) NGUYEN NGHI, M. MARQUET ELLIS et A. J. DIANOUX, *Comptes rendus*, 259, 1964 p. 4683.

(2) W. TRZEBIATOWSKI et J. MULAK, *Bull. Acad. Pol. Sc., Ser. Sc.*, 13, 1965, p. 759.

(3) Ce travail sur le comportement magnétique de  $\text{NiCl}_2$  dans l'eutectique  $\text{LiCl-KCl}$  qui poursuivait le même but que le nôtre, a été publié durant la rédaction de la présente Note.

(4) M. P. LAURENT, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 331.

(5) C. FEHRENBACH, *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 11.

(6) N. ELLIOT, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 890.

(7) J. W. LEECH et A. J. MANUEL, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 69 B, 1956, p. 220.

(Département de Physico-Chimie, C. E. N., Saclay,  
C. E. A., B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne  
et Centre Commun de Recherches, Euratom, Pellen, Pays-Bas.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouvelles perovskites ternaires comportant du vanadium trivalent*. Note (\*) de MM. CHRISTIAN CHAUVEL, JEAN-CLAUDE BERNIER et ANDRÉ MICHEL, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux nouvelles perovskites de formule  $\text{Ca}_2\text{NbVO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{TaVO}_6$  ont été préparées. Elles cristallisent dans le système orthorhombique. Les paramètres et les états de valence sont discutés.

Les premières perovskites complexes du type  $\text{M}_2\text{ABO}_6$ , où A représente un ion pentavalent, B un ion métallique de transition à l'état d'oxydation 3 et M un ion alcalinoterreux ont été préparées tout récemment [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Cependant, aucun essai ne semble avoir fait intervenir comme élément B le vanadium trivalent. C'est pourquoi nous avons tenté de préparer des composés du type  $\text{M}^{+2}\text{A}^{+5}\text{V}^{+3}\text{O}_6$  et essayé de vérifier les prévisions apportées par la méthode de calcul de M. P. Poix [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)] concernant la structure et les paramètres des oxydes du type perovskite. Ce sont les premiers résultats obtenus avec le calcium comme ion alcalinoterreux qui vont être exposés ici.

Les préparations ont été effectuées par diffusion à l'état solide à partir de produits de haute pureté. Il est indispensable d'opérer à l'abri de l'oxygène, sous vide ou sous atmosphère inerte, afin de conserver le degré d'oxydation du vanadium. Deux procédés ont été utilisés :

— diffusion vers  $1150^\circ$  du mélange des oxydes  $\text{M}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$  pris en proportions voulues;

— diffusion vers  $1050^\circ$  du mélange de l'oxyde  $\text{CaO}$  et des composés  $\text{NbVO}_4$  ou  $\text{TaVO}_4$  préalablement formés par réaction dans l'état solide.

Bien que la seconde technique permette d'opérer à température plus basse, les deux méthodes conduisent après 60 h de recuit à un même composé de couleur noire ne présentant qu'une seule phase par diffraction X. Ces diagrammes, obtenus au diffractomètre Philips avec une anticathode de cuivre, sont caractéristiques d'une perovskite déformée avec dédoublement des raies principales de la structure cubique (<sup>5</sup>). L'indexation se fait dans le système orthorhombique type  $Pbnm$  en posant

$$a \approx a'\sqrt{2}, \quad b \approx a'\sqrt{2}, \quad c \approx 2a',$$

où  $a'$  représente le paramètre de la maille cubique équivalente.

Les paramètres exprimés en angströms, les densités calculées et expérimentales sont :

Phase.	a.	b.	c.	d calc.	d exp.
$\text{Ca}_2\text{NbVO}_6$ .....	5,44	5,51	7,77	4,58	$4,59 \pm 0,03$
$\text{Ca}_2\text{TaVO}_6$ .....	5,45	5,49	7,76	5,83	$5,75 \pm 0,04$



Le bon accord entre les densités expérimentales et les densités calculées permet de confirmer la présence de deux groupes  $\text{Ca}_2\text{MVO}_6$  dans la maille orthorhombique.

Ces résultats appellent divers commentaires. Dans cette maille, l'ion  $\text{Ca}^{+2}$  est en coordinence 12; les autres ions sont en coordinence 6. Le facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$  est défini par  $t = \beta/\alpha\sqrt{2}$ , où  $\beta$  représente la distance cation-oxygène en coordinence 12 et  $\alpha$  la distance moyenne cation-oxygène en coordinence 6, soit

$$\alpha = \frac{(\text{V}^{+3} - \text{O}) + (\text{M}^{+5} - \text{O})}{2}.$$

Or, [ $(^3)$  et  $(^5)$ ],

$$(\text{Ca}^{+2} - \text{O})_{12} = 2,669,$$

$$(\text{V}^{+3} - \text{O})_6 = 2,022,$$

$$(\text{Nb}^{+5} - \text{O})_6 = 2,012,$$

$$(\text{Ta}^{+5} - \text{O})_6 = 2,016,$$

ce qui donne  $\alpha_{\text{Nb}} = 2,017$  et  $\alpha_{\text{Ta}} = 2,019$ . Les valeurs de  $t$  sont

$$t_{\text{Nb}} = 0,936 \quad \text{et} \quad t_{\text{Ta}} = 0,935.$$

Ces valeurs de  $t$ , comprises en 0,8 et 1, permettent de prévoir l'existence d'une maille perovskite. Il est possible grâce aux valeurs données par M. P. Poix  $(^3)$  de calculer le paramètre équivalent  $a' = (\alpha + \beta)/1,207$  de la maille perovskite et de le comparer à la valeur expérimentale  $a' = (V/4)^{1/3}$ .

	$a'$ calc.	$a'$ exp.
$\text{Ca}_2\text{NbVO}_6$ .....	3,87	3,88
$\text{Ca}_2\text{TaVO}_6$ .....	3,87	3,88

L'accord excellent entre les déterminations expérimentales et les valeurs calculées en prenant les distances caractéristiques métal-oxyde du vanadium trivalent et du niobium et tantale pentavalents semble montrer que c'est précisément ces états de valence qu'il faut envisager. Le manque de données sur les distances  $(\text{Nb}^{+4} - \text{O})_6$  et  $(\text{Ta}^{+4} - \text{O})_6$  ne nous permet pas de faire le calcul dans le cas d'un échange de valence et donc de conclure de façon certaine. Néanmoins, l'étude paramagnétique de ces composés qui est actuellement en cours semble apporter des arguments en faveur de  $\text{V}^{+3} \text{M}^{+5}$ . Ces déterminations magnétiques ainsi que l'étude de la substitution du calcium par d'autres alcalinoterreux doivent faire l'objet d'une prochaine publication et pourront peut-être apporter des données nouvelles sur les perovskites complexes  $(^6)$ .

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(1) FESENKO, FILIP'EV et KUPRIYANOV, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Ser. Fiz.*, 28, (4), 1964, p. 669-674.

(2) A. I. AGRANOVSKAIA, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 24, n° 10, 1960.

(3) P. POIX, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4761.

(4) P. POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1966, p. 763.

(5) P. POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1085-1087.

(6) GELLER et E. A. WOOD, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 563.

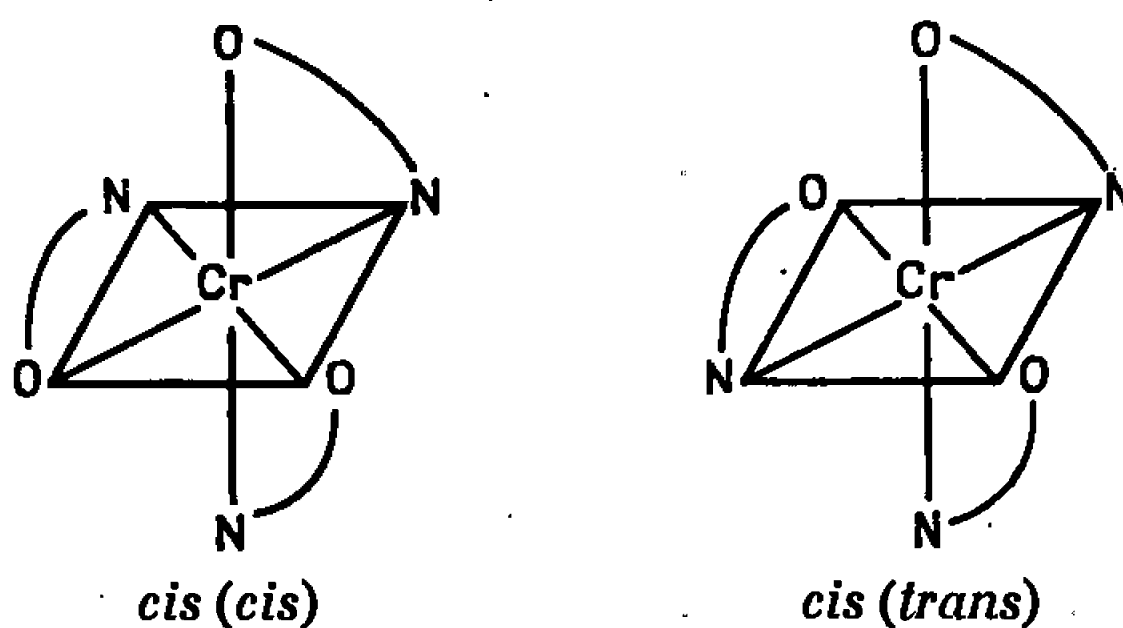


CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des isomères cis et trans des complexes du chrome et des aminomonoacides. Étude des spectres d'absorption infrarouge et visible.* Note (\*) de M. **NASSER ISRAÏLY**, présentée par M. Georges Champetier.

Ley et Winkler <sup>(1)</sup> ont préparé des isomères du complexe  $\text{Co}(\text{Gl})_3$  ( $\text{Gl} = \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}$ ). Un peu plus tard, plusieurs auteurs [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>] ont essayé, par étude des spectres d'absorption infrarouge et visible, d'identifier dans ces deux complexes l'isomère *cis* et l'isomère *trans*. Nous avons, pour notre part, préparé des complexes donnés par le chrome et les aminomonoacides suivants : glycine,  $\alpha$ -alanine, *l*-asparagine, acide picolinique.

Les complexes de glycine,  $\alpha$ -alanine et *l*-asparagine, sont préparés à partir d'une mole de bichromate d'ammonium et de huit moles d'aminomonoacide. On chauffe pendant deux jours à  $90^\circ$ , jusqu'à ce que la solution soit violette. Les complexes de chrome tris-picolinate sont préparés en chauffant une mole de nitrate de chrome et trois moles d'acide picolinique dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau.

La séparation des deux isomères, l'un rose, l'autre violet, repose sur leur grande différence de solubilité. Le complexe violet est beaucoup plus soluble que le complexe rose. On peut donner une représentation spatiale théorique de ces deux isomères :

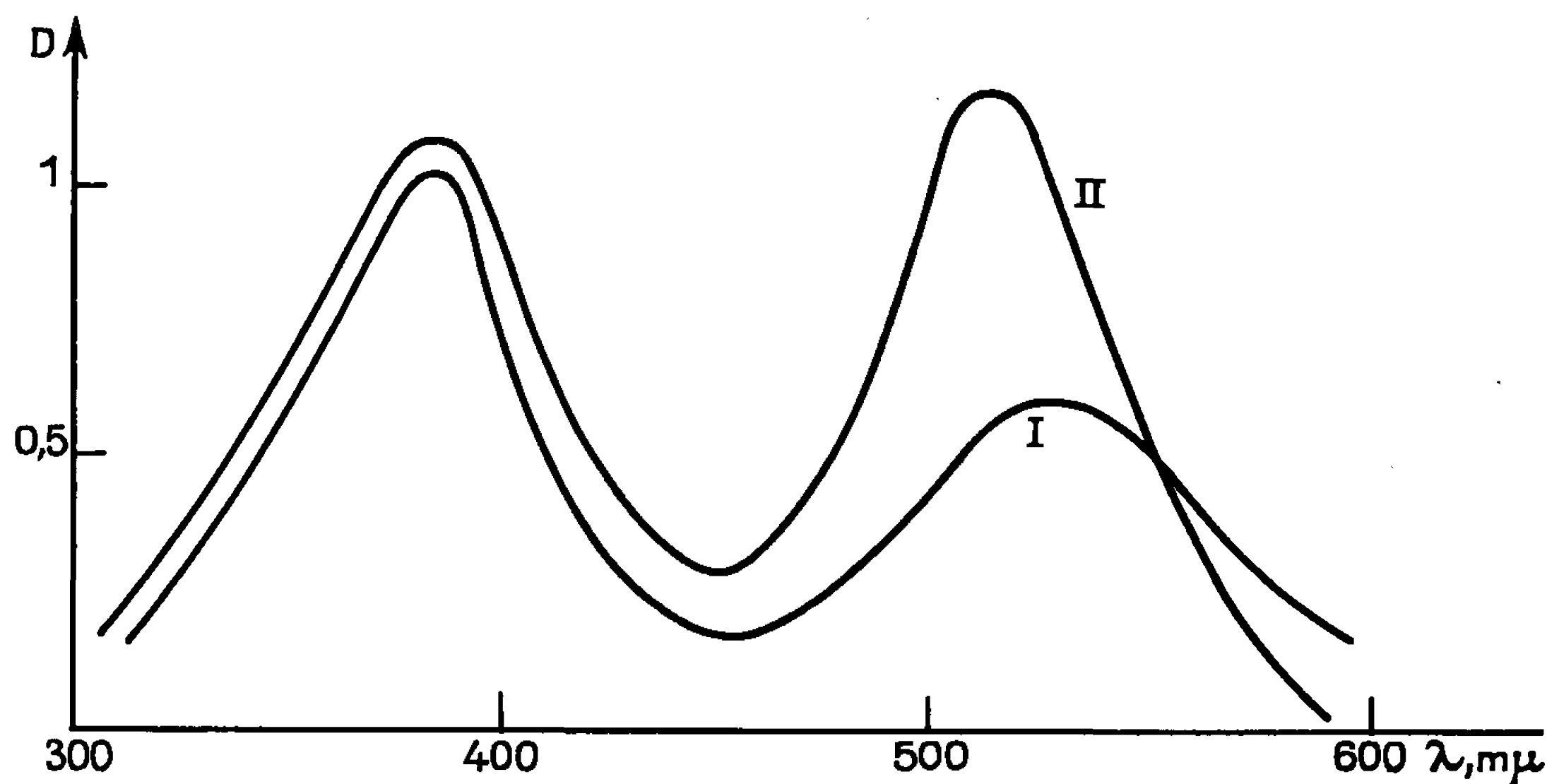


A. *Étude des spectres d'absorption des isomères cis et trans.* — Nous avons comparé les spectres d'absorption des complexes  $\text{Co}(\text{Gl})_3$  pour lesquels l'attribution aux isomères *cis* et *trans* a été faite, avec les spectres des complexes du chrome et des aminomonoacides précités. Les spectres des complexes du cobalt et ceux des complexes du chrome sont analogues, ce qui permet dans le cas du chrome de préciser lequel est l'isomère *cis* et lequel est l'isomère *trans*. Ballhausen <sup>(2)</sup> et Yamatera <sup>(3)</sup> ont d'ailleurs discuté théoriquement l'aspect des spectres d'absorption dans le cas du cobalt. Ils ont montré que le *trans* présente une bande d'absorption de



faible intensité et que le *cis* est beaucoup plus absorbant. Ce résultat peut être utilisé pour distinguer entre les isomères *cis* et *trans* des complexes du chrome, en dehors de la comparaison des spectres d'absorption avec ceux des complexes du cobalt comme il a été indiqué.

B. *Étude infrarouge des isomères cis et trans des complexes du chrome et d'aminomonoacides.* — J. V. Quagliano (<sup>4</sup>), dans une étude des spectres infrarouges des isomères *cis* et *trans* de  $\text{Co}(\text{Gl})_3$ , s'est intéressé à la région  $3\,000\text{--}3\,300\text{ cm}^{-1}$  et a déterminé les bandes d'absorption dues aux liaisons N—H. Il a trouvé pour l'isomère *cis* trois bandes à  $3\,260$ ,  $3\,230$  et  $3\,130\text{ cm}^{-1}$ . Par contre, le *trans* ne présente que deux bandes à  $3\,230$  et  $3\,130\text{ cm}^{-1}$ .



I. *Trans*- $\text{Cr}(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; II. *cis*- $\text{Cr}(\text{Gl})_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

D'autre part, Bailar (<sup>6</sup>), étudiant les spectres infrarouges des isomères *cis* et *trans* de  $\text{Co}(\text{Gl})_3$ , dans la région  $1\,120\text{--}1\,150\text{ cm}^{-1}$ , a trouvé pour la liaison N—H deux bandes d'absorption pour le *cis* et une seule pour le *trans*.

Nous avons déterminé à l'état solide et entre  $4\,000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  les spectres des complexes du chrome et des aminomonoacides (glycine,  $\alpha$ -alanine et *l*-asparagine). Pour les isomères *cis* nous avons trouvé, pour les liaisons N—H trois bandes d'absorption vers  $3\,135$ ,  $3\,225$  et  $3\,250\text{ cm}^{-1}$ , et deux bandes dans la région  $1\,100\text{--}1\,160\text{ cm}^{-1}$ . Pour les isomères *trans* nous avons seulement trouvé deux bandes vers  $3\,135$  et  $3\,230\text{ cm}^{-1}$  et une bande unique dans la région  $1\,100\text{--}1\,160\text{ cm}^{-1}$ . Les résultats de l'étude des isomères *cis* et *trans* du chrome rejoignent donc ceux obtenus dans l'étude des complexes du cobalt.

L'étude infrarouge permet, par ailleurs, d'obtenir d'autres renseignements. En effet, Ballhausen (<sup>2</sup>) a montré par une application de la théorie du champ cristallin que le caractère covalent du complexe est



plus prononcé pour l'isomère *cis* que pour le *trans*. L'étude de la position dans le spectre infrarouge de la bande d'absorption correspondant à la vibration antisymétrique des carboxyles permet une confirmation expérimentale des prévisions théoriques de Ballhausen. Dans le spectre infrarouge des aminomonoacides l'existence d'un groupement carboxyle libre ( $-\text{COOH}$ ) se traduit par l'apparition d'une bande à  $1700-1720\text{ cm}^{-1}$ . Si le groupe carboxyle est coordonné à un ion métallique  $\text{COO}\dots\text{M}$  la bande se déplace vers  $1650-1610\text{ cm}^{-1}$ . On peut distinguer si la liaison est ionique ou covalente (<sup>1</sup>) : Si la bande est située au-dessous de  $1610\text{ cm}^{-1}$ , la liaison est considérée comme étant ionique. Au-dessus de  $1610\text{ cm}^{-1}$  le caractère covalent devient de plus en plus prédominant [(<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)].

Pour les complexes du  $\text{Co}(\text{Gl})_3$  la bande d'absorption correspondant à la vibration antisymétrique du carboxyle coordonné au métal  $\text{COO}\dots\text{Co}$  se situe vers  $1640\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de l'isomère *cis* et vers  $1625\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de l'isomère *trans*. Les résultats sont parallèles en ce qui concerne les complexes du chrome et d'aminomonoacides. La bande d'absorption de  $\text{COO}\dots\text{Cr}$  se situe vers  $1670-1645\text{ cm}^{-1}$  pour les isomères *cis* et vers  $1630-1625\text{ cm}^{-1}$  pour les isomères *trans*; l'étude infrarouge conduit aux mêmes résultats que l'application de la théorie du champ cristallin et permet ainsi de distinguer entre les isomères *cis* et *trans* des complexes du cobalt ou du chrome avec les aminomonoacides.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(<sup>1</sup>) LEY, HAND WINKLER, *Ber.*, 45, 1912, p. 375.

(<sup>2</sup>) F. BASOLO, C. J. BALLHAUSEN et J. BJERRUM, *Acta Chim. Scand.*, 1955, p. 810.

(<sup>3</sup>) R. TSUCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 13, 1938, p. 388 et 436.

(<sup>4</sup>) QUAGLIANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6159.

(<sup>5</sup>) YAMATERA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 95.

(<sup>6</sup>) BAILAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6412.

(<sup>7</sup>) N. ISRAÏLY et P. VIELES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966 (sous presse).

(<sup>8</sup>) SAWYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1597.

(<sup>9</sup>) SAWYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4191.

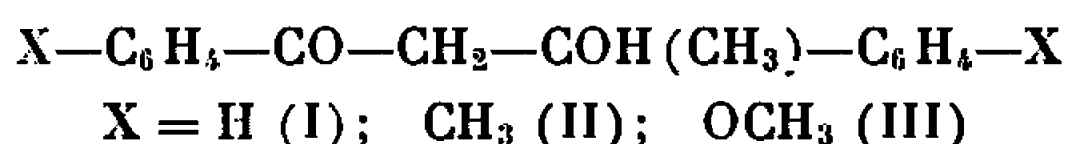
(Laboratoire de Chimie IV, 8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Caractéristiques spectrales ultraviolettes, infrarouges et R. M. N. de  $\beta$ -cétols aromatiques* :  $X-C_6H_4-CO-CH_2-COH(CH_3)-C_6H_4-X$ .  
Note (\*) de M. PIERRE MARONI, M<sup>me</sup> YVETTE MARONI-BARNAUD et M. ANDRÉ MONTALLA, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres ultraviolets et infrarouges des cétols de duplication, comparés à ceux des cétones  $X-C_6H_4-CO-CH_3$ , mettent en évidence de légers déplacements bathochromes dus à l'influence de OH en  $\beta$ . En R. M. N., on calcule notamment les déplacements chimiques des protons du méthylène (système AB) et des noyaux aromatiques *p*-disubstitués (systèmes  $A_2B_2$ ).

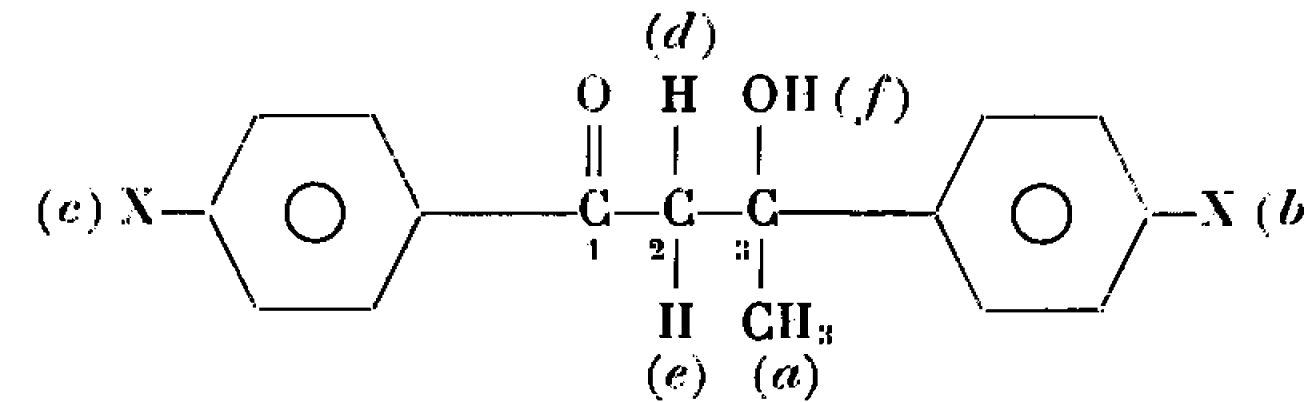
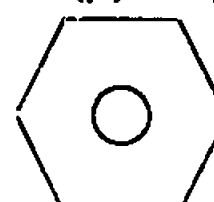
Nous avons examiné les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge, et les spectres de résonance magnétique nucléaire des  $\beta$ -cétols aromatiques :



dont nous avons rapporté la synthèse dans une Note précédente <sup>(1)</sup>. Les résultats de nos mesures rassemblés dans le tableau I, doivent être complétés par quelques remarques :

1° Les spectres ultraviolets, enregistrés pour des solutions  $10^{-4}$  M dans l'éthanol absolu au moyen d'un appareil « Beckman DK-2 A », mettent en évidence la bande de transfert électronique (E. T.) du chromophore aroyle, de plus en plus déplacée vers le rouge lorsque l'effet donneur d'électrons de X augmente. Les glissements bathochromes observés sont en accord avec les valeurs des incréments proposés par Scott <sup>(2)</sup>.

TABLEAU I.

					
		X.....	H.	CH <sub>3</sub> .	OCH <sub>3</sub> .
Ultraviolet.	{	$\lambda_{\max}^{EtOH}$ (m $\mu$ ).....	246	256	278    221
		$\epsilon$ (moles <sup>-1</sup> .l.cm <sup>-1</sup> )....	13 400	15 900	18 500    20 000
Infrarouge (cm <sup>-1</sup> )	{	$\nu_{C=O}$ 0,05 M.....	1 680	1 676	1 669
		$\nu_{OH}$ 0,05 à 0,001 M...	3 510	3 500	3 490
R. M. N.	{	(a) [s].....	1,52	1,49	1,47
		(b) [s].....	—	2,23	3,66
		(c) [s].....	—	2,33	3,76
		(d), (e) [AB].....	3,18    3,53 J = 17 c/s	3,12    3,49 J = 17 c/s	3,08    3,43 J = 17 c/s
		(f) [s].....	4,54	4,57	4,65
		 [m].....	7,0 à 7,9	6,8 à 7,8	6,5 à 7,9

[s], singulet; [m], multiplet; [AB], système AB.



Dans le cas du cétol (III), le spectre est suffisamment décalé vers le rouge pour qu'apparaisse à 221 m $\mu$  la deuxième bande d'excitation locale du chromophore benzénique.

Il nous a, en outre, semblé intéressant de comparer les positions des bandes E. T. des trois cétoles à celles des cétones  $X-C_6H_4-CO-CH_3$ , déterminées dans le même solvant :

X.	$\lambda_{max}$ (cétole).	$\lambda_{max}$ (cétone).	$\Delta\lambda$ (cétole-cétone).
H.....	246	242	+4
CH <sub>3</sub> .....	256	252	+4
OCH <sub>3</sub> .....	278	272	+6

Le léger déplacement bathochrome accusé par le cétole ne peut être imputé qu'à l'influence de l'hydroxyle en  $\beta$  puisqu'on sait que les substituants alcoyles ou aryles dans la même position sont pratiquement sans effet sur la longueur d'onde de la bande E. T. du chromophore aroyle [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)].

2° *L'absorption infrarouge* a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre très dispersif (Beckman IR 9) pour des solutions 0,05 à 0,001 M dans CCl<sub>4</sub>.

Les fréquences  $\nu_{OH}$  observées se trouvent dans le domaine de celles des fonctions alcool engagées dans des associations dimériques. Les positions et les intensités des bandes demeurant inchangées lorsqu'on passe d'une solution 0,05 M à une solution 0,001 M, on peut en conclure que les cétoles sont associées intramoléculairement par liaison hydrogène. Les substituants méthyle et méthoxy renforcent cette liaison en provoquant des abaissements respectifs de 10 et 20 cm<sup>-1</sup> par rapport à la valeur  $\nu_{OH}$  de (I).

Les fréquences  $\nu_{C=O}$  diminuent également lorsque le pouvoir donneur d'électrons de X augmente.

Une comparaison des nombres d'ondes des cétoles avec ceux des cétones  $X-C_6H_4-CO-CH_3$  traduit l'influence de la liaison hydrogène sur la bande d'élongation du carbonyle.

X.	$\nu_{C=O}$ (cétole).	$\nu_{C=O}$ (cétone).	$\Delta\nu$ (cétole-cétone).
H.....	1 680	1 691	-11
CH <sub>3</sub> .....	1 676	1 688	-12
OCH <sub>3</sub> .....	1 669	1 683	-14

L'abaissement de fréquence  $\Delta\nu$  est du même ordre de grandeur que celui mis en évidence par l'un de nous dans le cas des  $\beta$ -cétoles tertiaires de duplication, en série aliphatique (<sup>5</sup>).

3° *Les spectres de résonance magnétique nucléaire* ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian A-60 pour des solutions à 25 % dans CCl<sub>4</sub> et en prenant le tétraméthylsilane comme référence interne.

— Le radical *méthyle* (a) et le proton de l'*hydroxyle* (f) se manifestent par des singulets.



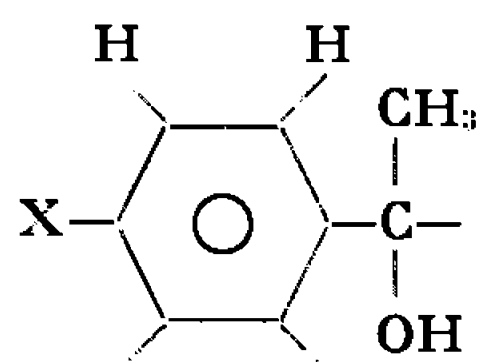
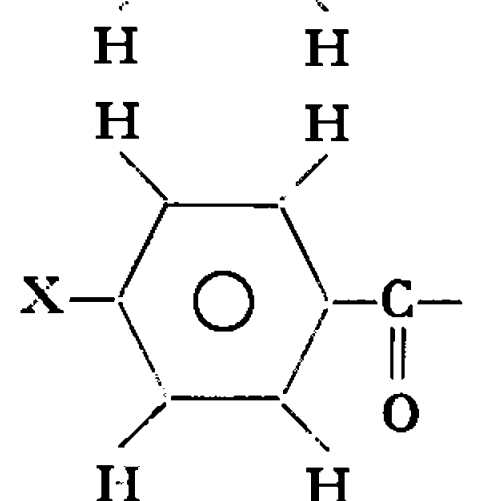
— Les deux *substituants* X, (b) et (c), respectivement placés sur un groupe aryle isolé et sur un groupe aroyle, sont caractérisés par deux pics distincts, celui qui apparaît vers les champs les plus faibles correspondant aux protons de (c) plus déblindés par suite de la conjugaison avec le carbonyle.

— Le *groupe méthylène* en 2 est constitué de deux protons (d) et (e) non équivalents, qui font apparaître les quatre raies caractéristiques d'un système AB, dont nous avons déterminé la constante de couplage ( $J_{AB} = 17$  c/s pour les trois cétoles) et calculé les déplacements chimiques  $\delta_A$  et  $\delta_B$  mentionnés dans le tableau I.

— L'interprétation des bandes des *groupes aryles et aroyles* est un peu plus délicate. Dans le cétole (I), les protons des radicaux phényle et benzoyle donnent lieu à des massifs complexes et partiellement enchevêtrés. Dans les cétoles (II) et (III), les groupes benzéniques para-disubstitués mettent en évidence les signaux de deux systèmes  $A_2B_2$  pour lesquels on sait que les constantes de couplage ont généralement les ordres de grandeur suivants <sup>(v)</sup> :  $J_{AB} = 6$  à  $9$  c/s,  $J_{AA} = J_{BB} = 1$  à  $3$  c/s et  $J'_{AB} = 0$  à  $1$  c/s. Mais, dans les cas étudiés, il y a encore chevauchement des bandes aryles et aroyles. Pour les distinguer nous avons comparé les spectres des cétoles (II) et (III), d'une part à ceux des cétones  $X-C_6H_4-CO-CH_3$  qui nous ont fourni les positions de référence pour les raies des groupes aroyles, d'autre part à ceux des hydroxyesters  $X-C_6H_4-COH(CH_3)-CH_2-COOC(CH_3)_3$  que nous avons préparés par ailleurs <sup>[(7), (8)]</sup> et qui nous ont fourni les positions de référence pour les pics des groupes aryles placés dans un environnement moléculaire identique à celui des cétoles.

Ces comparaisons nous ont permis d'isoler sans ambiguïté les quatre systèmes  $A_2B_2$  considérés. Ils sont pratiquement identiques à celui du *p*-chloriodobenzène étudié par Richards et Schaefer <sup>(v)</sup> et pour lequel  $J_{AA} = J_{BB}$  et  $J'_{AB} \simeq 0$ . Cette constatation permet de déterminer approximativement la constante de couplage  $J_{AB}$  et les déplacements chimiques  $\delta_A$  et  $\delta_B$  d'après les positions des quatre raies principales : 1, 2, 3, 4 dont la

TABLEAU II.

	X.....	CH <sub>3</sub> .	OCH <sub>3</sub> .
	$\delta$ ( $10^{-6}$ ).....	6,96 7,23	6,66 7,24
	$\delta_A - \delta_B$ .....	0,27	0,58
	$J_{AB}$ (c/s).....	8	8
	$\delta$ ( $10^{-6}$ ).....	7,10 7,68	6,75 7,75
	$\delta_A - \delta_B$ .....	0,58	1,00
	$J_{AB}$ (c/s).....	8	8



disposition devient analogue à celle d'un système AB légèrement perturbé par le couplage AA ( $J_{AA}$  petit par rapport à  $J_{AB}$ ) <sup>(10)</sup>.

Avec les notations classiques  $N = J_{AB} + J'_{AB}$  et  $Q^2 = (\nu_A - \nu_B)^2 + N^2$ , on voit que  $N \simeq J_{AB}$  est la distance des raies 1-2 ou 3-4 et  $Q$  celle des raies 1-3 ou 2-4. Le spectre donne donc directement  $N \simeq J_{AB}$  et  $Q$ , d'où l'on déduit  $\nu_A - \nu_B$  et par suite les déplacements chimiques  $\delta_A$  et  $\delta_B$ , indiqués dans le tableau II.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(<sup>1</sup>) Y. MARONI-BARNAUD, P. MARONI et A. MONTALLA, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1339.

(<sup>2</sup>) A. I. SCOTT, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon Press, New York, 1964, p. 109.

(<sup>3</sup>) E. A. BRAUDE et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3754.

(<sup>4</sup>) Y. MARONI-BARNAUD, P. MARONI et A. M. FUALDES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2360.

(<sup>5</sup>) P. MARONI, *Ann. Chim.*, 1957, p. 757.

(<sup>6</sup>) J. PARELLO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2033.

(<sup>7</sup>) A. MONTALLA, *Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1962.

(<sup>8</sup>) Y. MARONI-BARNAUD, G. GILARD, A. MONTALLA, M. PERRY et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(<sup>9</sup>) R. E. RICHARDS et T. P. SCHAEFER, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1280.

(<sup>10</sup>) K. B. WIBERG et B. J. NIST, *The Interpretation of N. M. R. Spectra*, Benjamin, New York, 1962, p. 316.

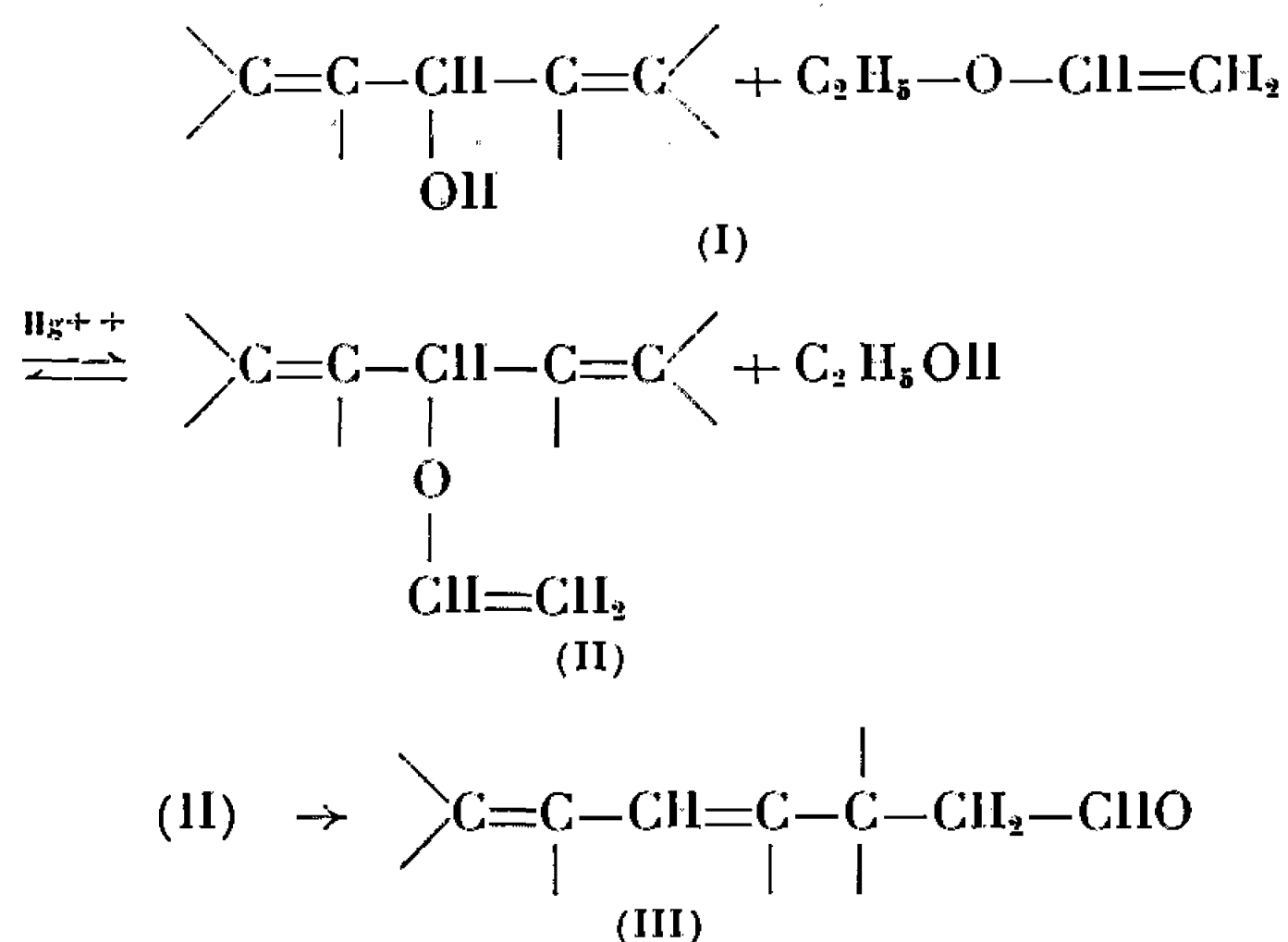
(Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique,  
Nouvelle Faculté des Sciences,  
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)



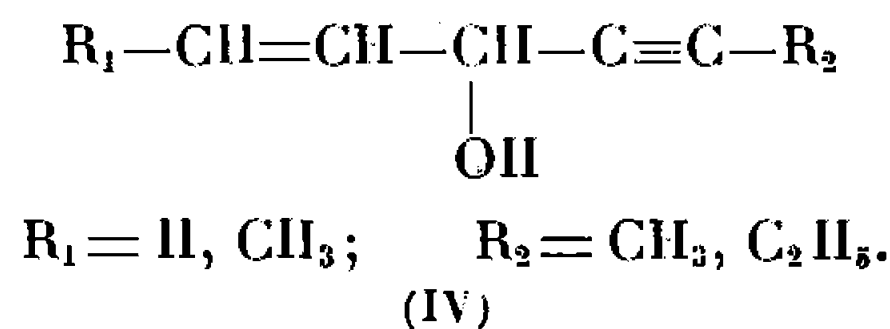
CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'aldéhydes à systèmes ène-yne en  $\gamma$ , par vinylation d'alcools  $\alpha$ -éthyléniques  $\alpha'$ -acétyléniques.* Note (\*) de MM. PIERRE CRESSON et MARTIAL ATLANI, présentée par M. Georges Champetier.

La vinylation des alcools par l'oxyde d'éthyle et de vinyle conduit directement à des aldéhydes comportant en  $\gamma$  un système ène-yne conjugué.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons montré que la vinylation par l'oxyde d'éthyle et de vinyle, en présence d'acétate mercurique, d'alcools  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -biéthyléniques (I), conduit directement aux diénals (III) sans qu'on isole les éthers vinyliques intermédiairement formés (II).



Nous avons voulu étudier le comportement des alcools  $\alpha$ -éthyléniques  $\alpha'$ -acétyléniques (IV) dans la même réaction



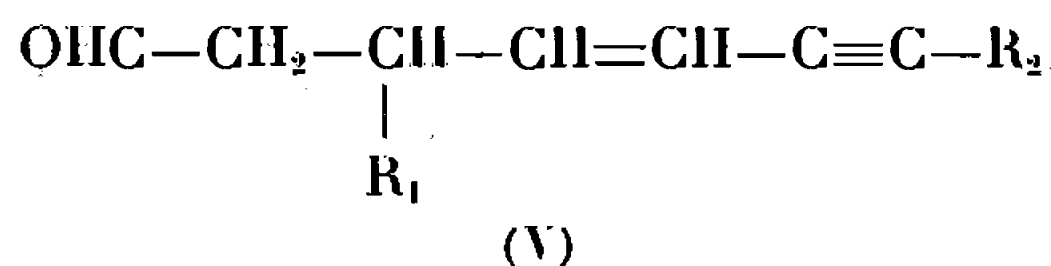
Ceux-ci peuvent en effet réagir de plusieurs façons dans les conditions de l'expérience, effectuée suivant la technique classique <sup>(2)</sup>. On peut supposer l'addition du vinyle, activé par l'oxygène, sur la triple liaison. La formation de complexes mercuriques stables, fréquente en série acétylénique, bloquant la fonction et le catalyseur, est également possible.

Dans le cas où la vinylation se fait, on peut s'attendre à isoler l'éther d'énol sans aller directement jusqu'à l'aldéhyde, puisque le gain d'énergie apporté par le système conjugué correspondant, responsable pour une part de la transformation <sup>(3)</sup> est différent de celui mis en jeu dans la synthèse des diénals.



Enfin si la transposition de Claisen s'opère dans ces conditions, elle doit mettre en jeu très préférentiellement la double liaison, car le réarrangement thermique des éthers vinylpropargyliques est plutôt difficile <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

Nos résultats montrent que la vinylation conduit *normalement*, comme pour <sup>(1)</sup> aux aldéhydes résultant d'une transposition du côté de la double liaison, c'est-à-dire du type (V).



Les rendements, en produit transformé, sont de l'ordre de 40 % mais l'alcool qui n'a pas réagi est récupéré et peut être recyclé. Les alcools (IV) ( $\text{R}_2 = \text{H}$ ) ne réagissent pratiquement pas, dans les mêmes conditions, vraisemblablement par suite de la formation d'acétylures mercuriques, donc de la disparition du catalyseur. Nous donnons ci-dessous les principales caractéristiques des aldéhydes obtenus.

$\text{R}_1$ .	$\text{R}_2$ .	$\bar{E}$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm Hg}$ ).	$n_D$ .	$\lambda_m$ (EtOH).	$\epsilon$ .
H	$\text{CH}_3$ .....	95/14	$^{22}_D 1,4952$	227	10 080
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$ .....	47/0,1	$^{22}_D 1,4934$	227	11 640
H	$\text{C}_2\text{H}_5$ .....	52/0,05	$^{24}_D 1,4850$	227	13 140
$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$ .....	57/0,3	$^{23}_D 1,4870$	228	13 150

Les spectres ultraviolets présentent un épaulement ( $\epsilon$  de 1000 environ) vers 320, 325 m $\mu$ .

Le  $\text{>C=O}$  se situe généralement à 1730  $\text{cm}^{-1}$ , et une bande  $\delta_{\text{C-H}}$ , très intense à 965  $\text{cm}^{-1}$  confirme la stéréochimie *trans* de la double liaison en  $\gamma$ .

Les spectres R. M. N. présentent les mêmes caractéristiques que celles des diénals <sup>(1)</sup>; le proton aldéhydique donne un singulet pour  $\text{R}_1 = \text{H}$  et un triplet pour  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ .

La vinylation des alcools  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bi-insaturés, conduisant à une transposition spontanée des éthers d'énols formés, paraît donc être une réaction assez générale, d'une utilité certaine en synthèse.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

<sup>(1)</sup> P. CRESSON et L. LACOUR, *Comptes rendus*, 262, Série C, 1966, p. 1157.

<sup>(2)</sup> W. WATANABE et L. CONLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2828.

<sup>(3)</sup> Voir <sup>(1)</sup>, réf. <sup>(2)</sup> citée.

<sup>(4)</sup> D. K. BLACK et S. R. LANDOR, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6784.

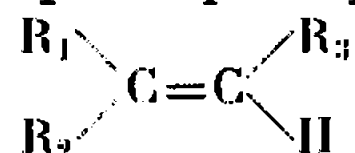
<sup>(5)</sup> P. CRESSON, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1707.

(Laboratoire de Synthèse organique  
de l'École Nationale supérieure de Chimie de Paris,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>  
et Laboratoire de Synthèse organique,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation anodique de l'acétate de sodium en présence de carbures éthyléniques aliphatiques*. Note (\*) de MM. **PIERRE COURBIS** et **ANDRÉ GUILLEMONAT**, présentée par M. Georges Champetier.

L'attaque d'un carbure éthylénique aliphatique du type

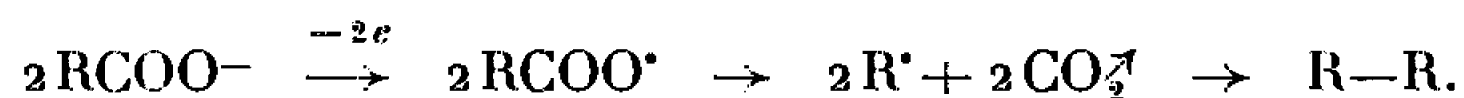


peut être réalisée au cours de l'électrolyse de l'acétate de sodium en solution dans l'acide acétique ou le méthanol. Elle conduit à des mélanges complexes d'esters acétiques dont seuls les constituants principaux ont pu être isolés et identifiés :

$R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ , les acétates du méthyl-2 butène-1 ol-3, du diméthyl-2.2 butanol-3, du méthyl-2 butanol-3;

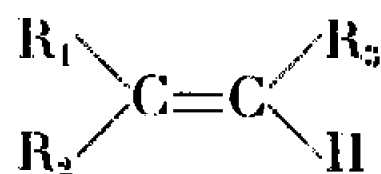
$R_1 = R_3 = CH_3$ ,  $R_2 = C_2H_5$ , les acétates du méthyl-3 pentène-3 ol-2, de l'éthyl-3 butène-1 ol-3.

Le mécanisme de l'oxydation anodique des sels alcalins d'acides organiques est assez mal connu. Un certain nombre d'arguments expérimentaux conduisent à proposer un mécanisme radicalaire [(<sup>1</sup>) à (<sup>5</sup>)] :



L'emploi de solvants non aqueux offre de nouvelles possibilités de synthèse, en particulier l'action des radicaux ou de toutes autres espèces chimiques sur un substrat présent dans le milieu [(<sup>6</sup>) à (<sup>9</sup>)]. Les carbures éthyléniques constituant la classe la plus simple des composés insaturés, c'est sur eux que notre choix s'est porté.

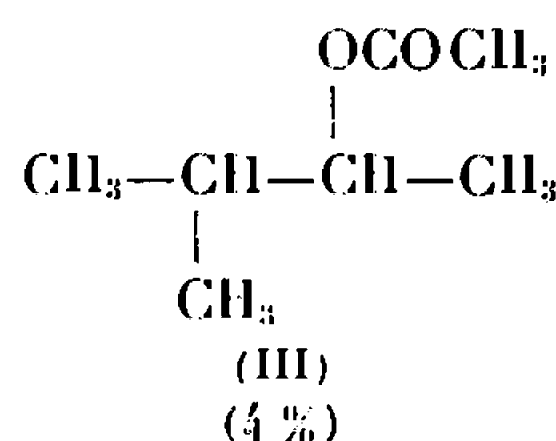
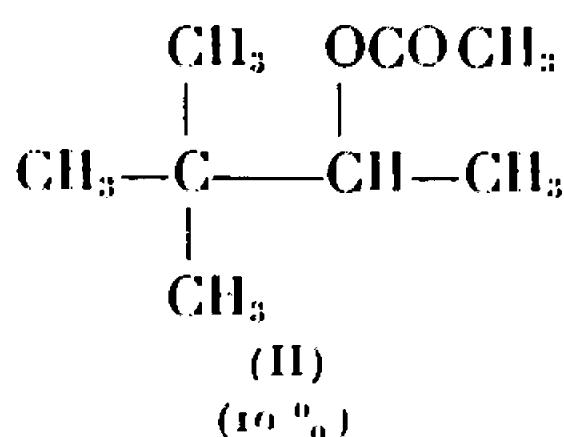
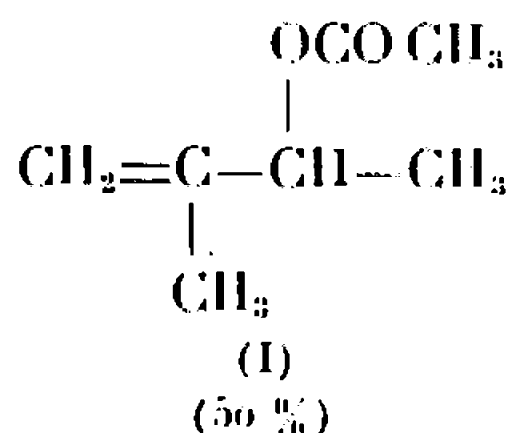
L'expérience nous a montré que les carbures éthyléniques du type



sont attaqués au cours de l'électrolyse de l'acétate de sodium en solution dans l'acide acétique ou le méthanol. Le spectre infrarouge des produits bruts révèle la présence des groupements  $CH_2=C<$  et  $-C(=O)OR$ .

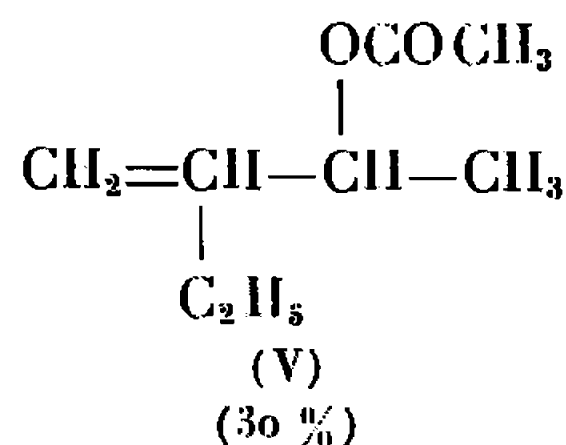
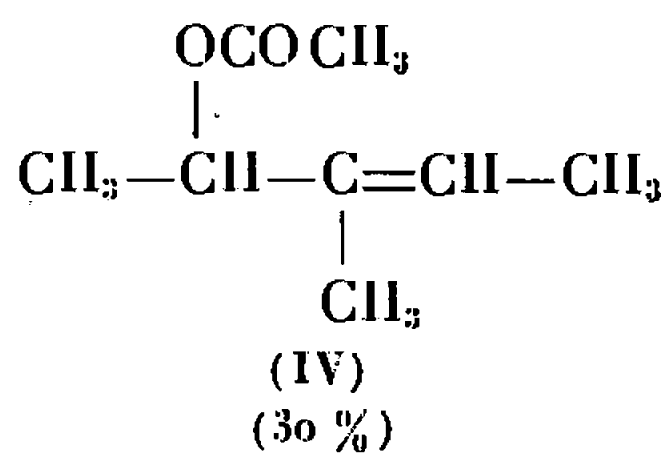
La chromatographie en phase gazeuse des fractions distillables montre qu'il s'est formé au moins dix produits. Les constituants les plus abondants ont pu être isolés et identifiés,

— Avec le méthyl-2 butène-2 (la composition est donnée en poids pour cent) les acétates du méthyl-2 butène-1 ol-3 (I), du diméthyl-2.2 butanol-3 (II) et du méthyl-3 butanol-2 (III)





— Avec le méthyl-3 pentène-2 : les acétates du méthyl-3 pentène-3 ol-2 (IV) de l'éthyl-2 butène-1 ol -3 (V)



on observe également la formation de formol et d'acétate de méthyle, ce dernier en quantité peu importante.

Il n'a pas encore été possible d'isoler un produit pur des fractions non distillables.

Nous opérons avec une densité de courant voisine de 0,035 A/cm<sup>2</sup>. Les électrodes sont en platine, leur surface est de 4 cm<sup>2</sup>. La durée minimale de l'électrolyse nécessaire pour obtenir une quantité appréciable d'esters (environ 0,6 g dans le cas du méthyl-2 butène-2) est de 60 h pour 5 cm<sup>3</sup> de carbure.

L'étude de ces réactions se heurte à un certain nombre de difficultés expérimentales. Les rendements sont très faibles et la séparation des produits formés ne peut être obtenue par distillation.

L'addition à l'électrolyte de l'hydrocarbure a pour effet d'augmenter la résistance du circuit et il est difficile de maintenir une température uniforme et une intensité constante. Elle ne modifie pas sensiblement le mécanisme de l'oxydation proprement dite de l'ion carboxylate sauf pour des densités de courant inférieur à 0,1 A/cm<sup>2</sup> : le dégagement d'éthane ne représente plus alors que les 97 % de la quantité théorique.

L'addition de phénol au mélange réactionnel a pour effet d'inhiber la réaction. Lorsqu'on utilise le méthanol comme solvant le rendement de la réaction diminue. De plus, les proportions relatives des différents constituants sont modifiées. C'est ainsi que l'acétate du diméthyl-2.2 butanol-3 ne constitue que les 3 % de la fraction distillable. Il n'est pas impossible que le méthanol lui-même participe à l'attaque du carbure. Le spectre infrarouge de certaines fractions non saponifiables révèle la présence du groupement —O—R.

Le tracé des courbes voltampérométriques nous permettra vraisemblablement de préciser le mécanisme de la réaction.

*Partie expérimentale.* — Les électrodes en platine sont soudées à des fils de platine suffisamment rigides pour empêcher tout court-circuit. Avant chaque électrolyse elles sont soigneusement lavées à l'eau régale, à l'eau, et enfin à l'acide acétique. La cellule est constituée par un tube de 3 cm de diamètre surmonté d'un réfrigérant muni d'un piège à humidité.

On verse dans la cellule 2,1 g d'acétate de sodium anhydre dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 5 cm<sup>3</sup> de carbure. La cuve est placée dans



un bain-marie d'eau froide. L'intensité du courant est maintenue voisine de 0,125 A pendant 60 h au moins. La solution est alors jetée sur de la glace pilée et le mélange est extrait à l'éther. La couche organique est lavée plusieurs fois avec une solution de bicarbonate de sodium et enfin à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de magnésium. Après élimination du solvant et du carbure inattaqué on obtient :

— Avec le méthyl-2 butène-2, 0,420 g d'un liquide bouillant entre 100 et 130°C, 0,15 g d'un liquide visqueux non distillable. Il a été possible d'obtenir après plusieurs séries d'expériences, 5 g de la première fraction. La chromatographie en phase gazeuse préparative permet d'isoler :

— l'acétate du méthyl-2 butène-1 ol-3 ( $C_7H_{12}O_2$ ),  $n_D^{20}$  1,41222;  $d_4^{20}$  0,901; R. M. calculée, 35,70; trouvée, 35,40; analyse élémentaire : calculé %, C 65,59; H 9,44; trouvé %, C 65,45; H 9,70;

— l'acétate du diméthyl-2.2 butanol-3 ( $C_8H_{16}O_2$ ),  $n_D^{22}$  1,4027; analyse élémentaire : calculé %, C 66,62; H 11,18; trouvé %, C 66,51; H 11,20;

— l'acétate du méthyl-3 butanol-2 ( $C_7H_{14}O_2$ ),  $n_D^{21}$  1,4021; par saponification à la potasse aqueuse on obtient un alcool dont le 3.5-dinitrobenzoate fond à 74°C après plusieurs cristallisations.

— Avec le méthyl-3 pentène-2, 0,8 g d'un liquide bouillant entre 100 et 140°C, 0,8 g d'un liquide visqueux. De la première fraction on peut isoler :

— l'acétate du méthyl-3 pentène-3 ol-2 ( $C_8H_{14}O_2$ ),  $n_D^{24}$  1,4255;  $d_4^{24}$  0,910; R. M. calculée, 40,34; trouvée; 40,0;

— l'acétate de l'éthyl-3 butène-1 ol-3 ( $C_8H_{14}O_2$ ),  $n_D^{24}$  1,4182;  $d_4^{24}$  0,898; R. M. calculée, 40,34; trouvée, 39,9.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(<sup>1</sup>) S. N. SHUKLA et O. J. WALKER, *Trans. Faraday Soc.*, 27, 1931, p. 722.

(<sup>2</sup>) D. A. FAIRWEATHER et O. J. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 3111.

(<sup>3</sup>) C. L. WILSON et W. T. LIPPINCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4290.

(<sup>4</sup>) T. DICKENSON et W. F. K. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 382.

(<sup>5</sup>) B. E. CONWAY et M. DZIECIUCH, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 21.

(<sup>6</sup>) L. F. FIESER, R. C. CLAPP et W. H. DAUDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2052.

(<sup>7</sup>) S. GOLDSCHMIDT, *Ang. Chim.*, 69, 1957, p. 132.

(<sup>8</sup>) W. B. SMITH et H. G. GILDE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5325; 83, 1961, p. 1355.

(<sup>9</sup>) F. D. MANGO et W. A. BONNER, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1367.

(Département de Chimie organique, Faculté des Sciences,  
1, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)



CIIIMIE ORGANIQUE. — *Orientation stérique de l'époxydation en série stéroïdique*. Note (\*) de M<sup>me</sup> MAGDELEINE MOUSSERON-CANET, MM. BERNARD LABEEUW et JEAN-CLAUDE LANET, transmise par M. Max Mousseron.

Comme nous l'avons déjà montré en série octalinique [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], et en série stéroïdique [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)], l'époxydation d'un alcool insaturé non allylique dont la fonction hydroxyle est convenablement orientée, se produit de façon prépondérante en *cis* par rapport à l'hydroxyle. La présence de cet hydroxyle accélère notablement l'époxydation. Ce phénomène est ici observé pour l'époxydation du 19-hydroxy-5 androstène-3.17 diéthylène-cétal.

Les produits (I), (II), (III) ont été préparés pour comparer leur époxydation en 5.6 en fonction de leur substitution en 19.

Le 19-hydroxy-5 androstène-3.17 diéthylène-cétal (I) a été préparé de manière analogue à celle décrite dans la littérature (<sup>5</sup>). La chlorhydrine de l'acétate d'androsténolone a été isolée en faisant agir l'hypochlorite de calcium dans un mélange eau-éther-acide acétique sur l'acétate d'androsténolone. Une suspension de tétraacétate de plomb dans le cyclohexane en présence d'iode et de carbonate de calcium transforme après une heure au reflux la chlorhydrine précédente en un dérivé tétrahydrofurannique 6-19. Ce produit saponifié et oxydé par l'anhydride chromique dans la pyridine donne la dione (IV). Le spectre R. M. N. de (IV) présente un singulet à 4,18  $\tau$  dû au proton en 4. Le proton en 6 se présente sous la forme d'un doublet à 5,26  $\tau$   $J = 5$  Hz. Les protons du méthylène 19 forment un système AB centré sur 6,11  $\tau$  avec  $J_{AB} = 8,5$  Hz et  $\Delta\nu = 41,2$  Hz. Le méthyl 18 donne un signal aigu à 9,04  $\tau$ .

L'ouverture du pont tétrahydrofurannique par le zinc dans l'acide acétique conduit à la 19 hydroxy-4 androstène-3.17 dione dont l'éthylène-cétal représente le produit (I).

Le dérivé acétylé de (I) est le produit (II). L'éthylène-cétal de la 4-androstène-3.17 dione représente enfin le produit (III).

L'époxydation de ces trois produits par l'acide monoperphthalique en solution dans le benzène à 21° montre que :

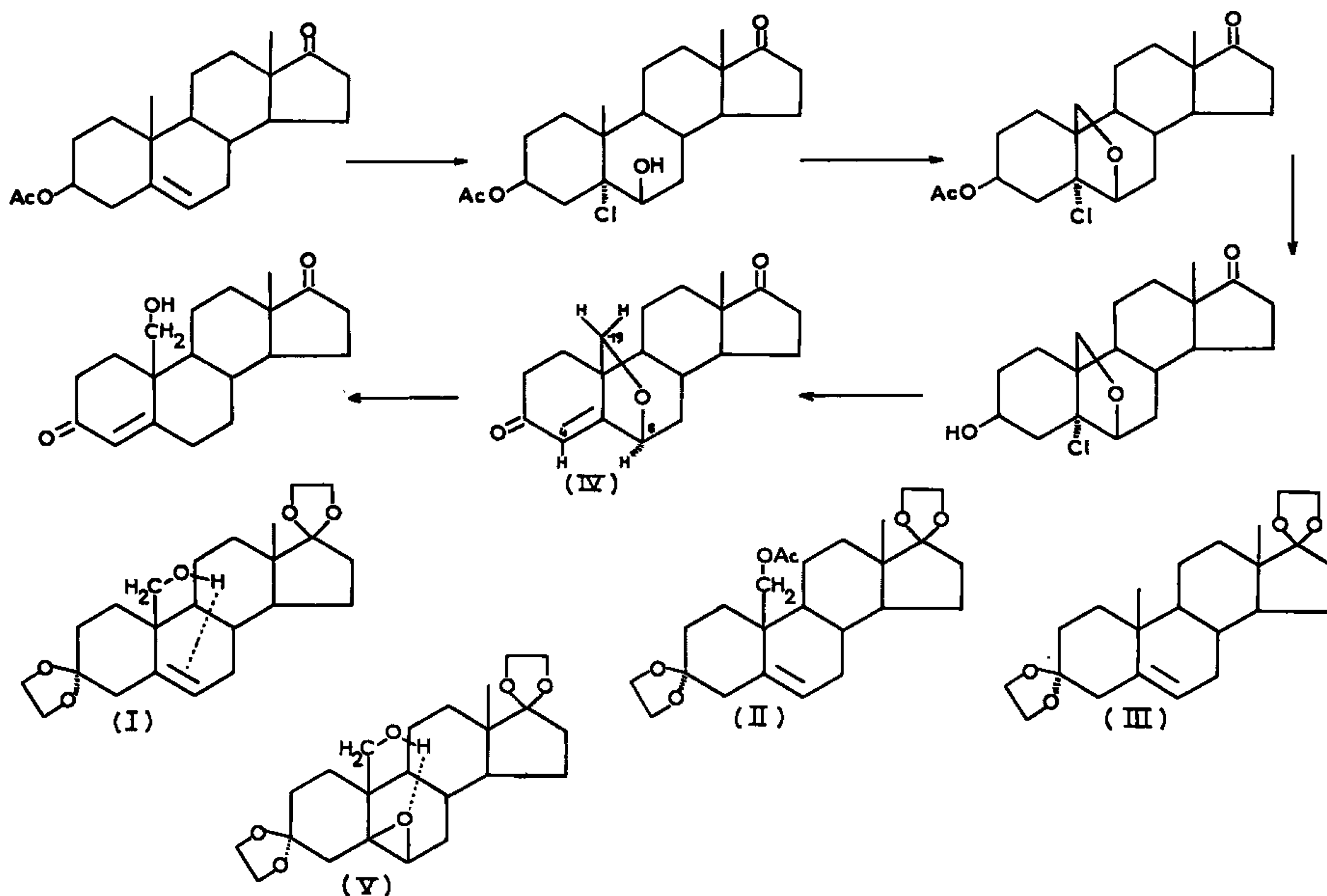
1° (III) ne s'époxyde pratiquement pas durant la période envisagée. Ceci est dû aux interactions diaxiales en 3 et en 10 qui empêchent l'approche du réactif sur les faces  $\alpha$  et  $\beta$ .

2° (II) ayant un encombrement semblable s'époxyde très lentement pour donner un acétate diol vraisemblablement formé par l'intermédiaire d'un pont acétoxy (<sup>3</sup>).



3° (I) bien que présentant un encombrement interdisant l'approche du réactif sur les faces  $\alpha$  et  $\beta$  s'époxyde rapidement : au bout de 20 mn sa vitesse d'époxydation est sept fois plus grande que celle de (III).

L'époxyde (V) est unique :  $R_f = 0,52$ ; solvant : 50 % heptane-méthyléthylcétone; F 95-97°;  $n_D^{20} = 1,4720$ , (dioxane  $C = 0,76$ ). Son spectre infrarouge en solution  $5 \cdot 10^{-3}$  molaire ne présente pas de bande OH libre,



mais présente à  $3\,549\text{ cm}^{-1}$  une bande intense due aux hydroxyles liés intramoléculairement. L'hydroxyle en 19 est en effet lié à l'oxygène de l'époxyde en 5.6.

Le spectre infrarouge en solution diluée de (I) présente aussi une faible bande OH intramoléculairement liée à côté de la bande OH libre, vraisemblablement due à une liaison entre l'hydrogène de l'hydroxyle et les électrons  $\pi$  de la double liaison 5-6.

La rapidité de formation de (V) malgré les substituants axiaux 3  $\alpha$  et 10  $\beta$  montre que l'alcool en 19 a favorisé l'addition du peracide sur la face  $\beta$ . Ces faits sont à l'appui du mécanisme que nous avons proposé, avec un état de transition où le peracide lié à l'hydrogène de l'hydroxyle libre attaque la double liaison pour donner un époxyde situé du même côté que la fonction alcool. Un intermédiaire du même type a été proposé par Henbest (") pour justifier la stéréochimie de l'époxydation des alcools allyliques.



(\*) Séance du 25 avril 1966.

(<sup>1</sup>) M. MOUSSERON-CANET et G. PHILIPPE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1708.

(<sup>2</sup>) M. MOUSSERON, M. MOUSSERON-CANET et G. PHILIPPE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3705.

(<sup>3</sup>) M. MOUSSERON, M. MOUSSERON-CANET et J.-C. GUILLEUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3861.

(<sup>4</sup>) M. MOUSSERON, M. MOUSSERON-CANET et B. LABEEUW, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4225.

(<sup>5</sup>) H. UEBERWASSER, K. HEUSLER, J. KALVODA, C. MEYSTRE, P. WIELAND, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 344.

(<sup>6</sup>) H. B. HENBEST et R. A. L. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1958.

(R. C. P. n° 70,

*École Nationale supérieure de Chimie,  
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du solvant sur la mutarotation des glucides.*  
*Action de la pyridine.* Note de M<sup>me</sup> ANDRÉE DE GRANDCHAMP-CHAUDUN,  
transmise par M. René Fabre.

En solution dans la pyridine pure anhydre, à la température ordinaire (20-22°), les glucides réducteurs atteignent leur pouvoir rotatoire limite beaucoup plus lentement qu'en solution aqueuse; en outre, celui-ci est déplacé dans un sens qui dépend du glucide.

Nous avons montré précédemment que, mis au contact de la pyridine pure anhydre, à froid, le glucose, le fructose, le galactose, le maltose atteignent leur équilibre optique beaucoup plus lentement qu'en solution aqueuse; en outre, le pouvoir rotatoire limite est déplacé dans un sens qui dépend du glucide, sens des arcs croissants pour le glucose et le fructose, sens des arcs décroissants pour le galactose et le maltose (<sup>1</sup>).

Par ailleurs, la technique chromatographique (chromatographie descendante sur papier) n'a révélé aucune différence entre la vitesse de migration d'un sucre déterminé mis au contact de l'eau ou de la pyridine.

La pyridine, utilisée dans les conditions indiquées, n'a donc provoqué aucune modification profonde de la molécule, et la variation du pouvoir rotatoire limite, lorsqu'on passe de la solution aqueuse à la solution pyridinique, doit vraisemblablement être attribuée à une simple modification des proportions relatives des formes  $\alpha$  et  $\beta$  qui coexistent en solution une fois l'équilibre optique réalisé.

Nous indiquons dans la présente Note l'essentiel des résultats obtenus pour toute une série de glucides réducteurs, ceux-là mêmes que nous avons examinés quant à leur comportement dans les mélanges eau-alcools (<sup>2</sup>) : D- et L-arabinose, D- et L-xylose, D-mannose, L-sorbose, D- et L-fucose, D-ribose; le L-rhamnose a été substitué au D-rhamnose; nous avons dû éliminer de cette étude la glucosamine en raison de sa quasi-insolubilité dans la pyridine pure.

Les tableaux I et II indiquent les variations au cours du temps du pouvoir rotatoire du D- et du L-xylose suivies comparativement dans l'eau et dans la pyridine; les mesures sont effectuées au polarimètre Jobin et Yvon à monochromateur, à la raie verte de la lampe à vapeur de mercure ( $\lambda = 5461$ ).

La mutarotation, terminée en 90 mn en solution aqueuse, se poursuit durant 4 jours en solution pyridinique; en outre, le pouvoir rotatoire est fortement déplacé, lorsqu'on passe du solvant eau au solvant pyridine, dans le sens des arcs croissants pour le D-xylose, en sens contraire pour le L-xylose. On peut conclure alors que, pour les deux glucides, le rapport



TABLEAU I.

D-xylose : 0,760 g %;  $\lambda = 5\,461$ ;  $t = 21^\circ\text{C}$ .

Temps.	[ $\alpha$ ]	
	Eau.	Pyridine.
5 mn. ....	+87,42	+152,53
15 » ....	57,53	145,81
30 » ....	33,82	138,61
45 » ....	27,66	—
60 » ....	25,03	133,21
90 » ....	22,39	130,81
2 h. ....	22,39	129,01
4 » ....	—	124,61
6 » ....	—	119,42
22 » ....	—	88,81
26 » ....	—	85,21
45 » ....	—	70,80
2 jours. ....	—	69,01
3 » ....	—	61,86
4 » ....	—	58,20
6 » ....	—	58,20

TABLEAU II.

L-xylose : 0,874 g %;  $\lambda = 5\,461$ ;  $t = 21^\circ\text{C}$ .

Temps.	[ $\alpha$ ]	
	Eau.	Pyridine.
5 mn. ....	—89,53	—144,51
15 » ....	60,60	138,39
30 » ....	36,73	135,68
45 » ....	28,46	—
60 » ....	24,79	134,29
90 » ....	22,96	133,65
2 h. ....	22,74	132,29
4 » ....	22,74	128,22
6 » ....	—	123,47
24 » ....	—	80,05
28 » ....	—	75,98
2 jours. ....	—	61,73
3 » ....	—	55,63
4 » ....	—	53,59
6 » ....	—	53,59

du nombre des molécules  $\alpha$  au nombre des molécules  $\beta$  qui coexistent une fois l'équilibre optique réalisé est nettement plus élevé dans la pyridine que dans l'eau.

On observe un phénomène analogue pour les autres glucides étudiés : forte augmentation du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre optique lorsqu'on passe de la solution aqueuse à la solution pyridinique, importante modification du pouvoir rotatoire final.



Le tableau ci-dessous indique, pour l'ensemble des sucres soumis à l'expérience, la durée de la mutarotation et le pouvoir rotatoire final, comparativement dans l'eau et dans la pyridine.

	Durée de la mutarotation.		[ $\alpha$ ] (pour $\lambda = 5461$ )	
	Eau (mn.)	Pyridine.	Eau.	Pyridine.
D-arabinose.....	60	48 h	— 125,71	— 80,18
L-arabinose.....	60	48 »	+ 123,40	+ 78,87
D-xylose.....	90	4 jours	+ 22,61	+ 58,20
L-xylose.....	90	4 »	— 20,89	— 53,69
D-ribose.....	60	2 »	— 25,58	— 55,43
D-mannose.....	45	36 h	+ 17,49	+ 68,94
L-sorbose.....	120	2 jours	— 48,97	— 62,21
L-rhamnose.....	120	2 »	— 10,22	— 62,21
D-fucose.....	60	5 »	+ 90,79	+ 105,64
L-fucose.....	60	5 »	— 89,76	— 104,25

On voit donc que, pour tous les glucides étudiés, *sauf pour le D-ribose*, le rapport : nombre molécules  $\alpha$ /nombre molécules  $\beta$  *augmente* lorsqu'on passe du solvant eau au solvant pyridine, alors que, pour les mélanges eau-alcools, le rapport précédent *diminue*, non seulement pour le D-ribose, mais aussi *pour le D- et pour le L-fucose*.

Ajoutons que, dans les mélanges pyridine-eau, le pouvoir rotatoire limite, intermédiaire entre les pouvoirs rotatoires limites relatifs à chacun des deux solvants purs, est atteint presque instantanément, fait qui doit pouvoir s'expliquer par l'alcalinité du milieu.

Nous rappellerons enfin que, par ébullition prolongée, ces mêmes mélanges pyridine-eau modifient profondément la structure des sucres étudiés en provoquant leur isomérisation <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1511.

<sup>(2)</sup> A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6564.

<sup>(3)</sup> J. E. COURTOIS, A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN et P. LE DIZET, *Ann. pharm. franç.*, 28, 1960, p. 689-697.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5<sup>e</sup>.)







## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire d'effets intermoléculaires dans quelques thiols aliphatiques.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARIE-MADELEINE ROUSSELOT et M<sup>me</sup> MARYVONNE MARTIN, présentée par M. Jean Lecomte.

Nos mesures du déplacement chimique  $\delta_{SH}$  en fonction de la fraction molaire de thiols aliphatiques dilués dans des solvants oxygénés, soufrés ou azotés ont eu pour but de préciser les propriétés de *donneur de proton* de RSH. Par ailleurs, la complexation du proton du chloroforme avec ces mêmes thiols confirme, en accord avec les données de l'infrarouge [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], que l'atome de *soufre est accepteur de proton*.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>) nous avons examiné, par résonance magnétique nucléaire, les phénomènes d'*autoassociation* dans les thiols RSH. En utilisant la même technique, nous envisageons ici les *complexations* impliquant, soit le proton, soit l'atome de soufre.

Cette étude des complexations nous permet d'éclairer le problème de l'autoassociation des thiols RSH...SR qui dépend à la fois de « l'acidité »

|  
II

de H et de la « basicité » de S : ces deux paramètres seront envisagés séparément grâce à l'examen des deux cas : RSH...base ou RSH...donneur de proton (CHCl<sub>3</sub>) respectivement.

Les mesures ont été effectuées à 60 MHz (Varian A 60), repère interne : tétraméthylsilane. Le spectre du méthane-thiol, de type AB<sub>3</sub>, a été analysé au second ordre; son aspect varie considérablement par effet de solvant : le rapport  $(\nu_A - \nu_B)/J_{AB}$  peut passer de 5, pour le produit pur, à zéro dans CH<sub>3</sub>SH + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (fraction molaire  $\neq$  0,22) par exemple. Dans les éthane et *n*-propane thiols des paramètres approchés  $\delta_{SH}$  et  $J_{CH_2-SH}$  ont été obtenus par une analyse au second ordre de la seule partie SH (partie A d'un spectre AB<sub>2</sub>). Les valeurs ont ensuite été améliorées par itération.

1. *Complexation* RSH...B. — A. Nous avons étudié ce phénomène en *complexant les thiols avec divers solvants* : soufrés (sulfures d'éthyle, de méthyle), oxygénés (acétone, dioxanne, éther éthylique, etc.) et azotés (amines). La création de ponts d'hydrogène entraîne une diminution de l'écran électronique, donc un déplacement de  $\delta_{SH}$  vers les champs faibles lorsque la concentration du solvant (exprimée en fraction molaire) augmente [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Cependant cette *complexation est en compétition avec une rupture de l'autoassociation des thiols* et le déplacement expérimental est la résultante de ces deux effets.

Les figures 1, 2, 3 et 4 rassemblent des courbes de dilution des isopropane, tertio-butane, méthane, propane et éthane thiols dans différents



solvants. Dans le cas du méthane-thiol [le plus fortement autoassocié (<sup>1</sup>)], la rupture des liaisons RSH...SR peut l'emporter sur l'effet de complexa-



tion RSH...B, ce qui se traduit par un déplacement de  $\delta_{\text{SH}}$  vers les champs forts; il en est ainsi pour B = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O et (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. Cependant

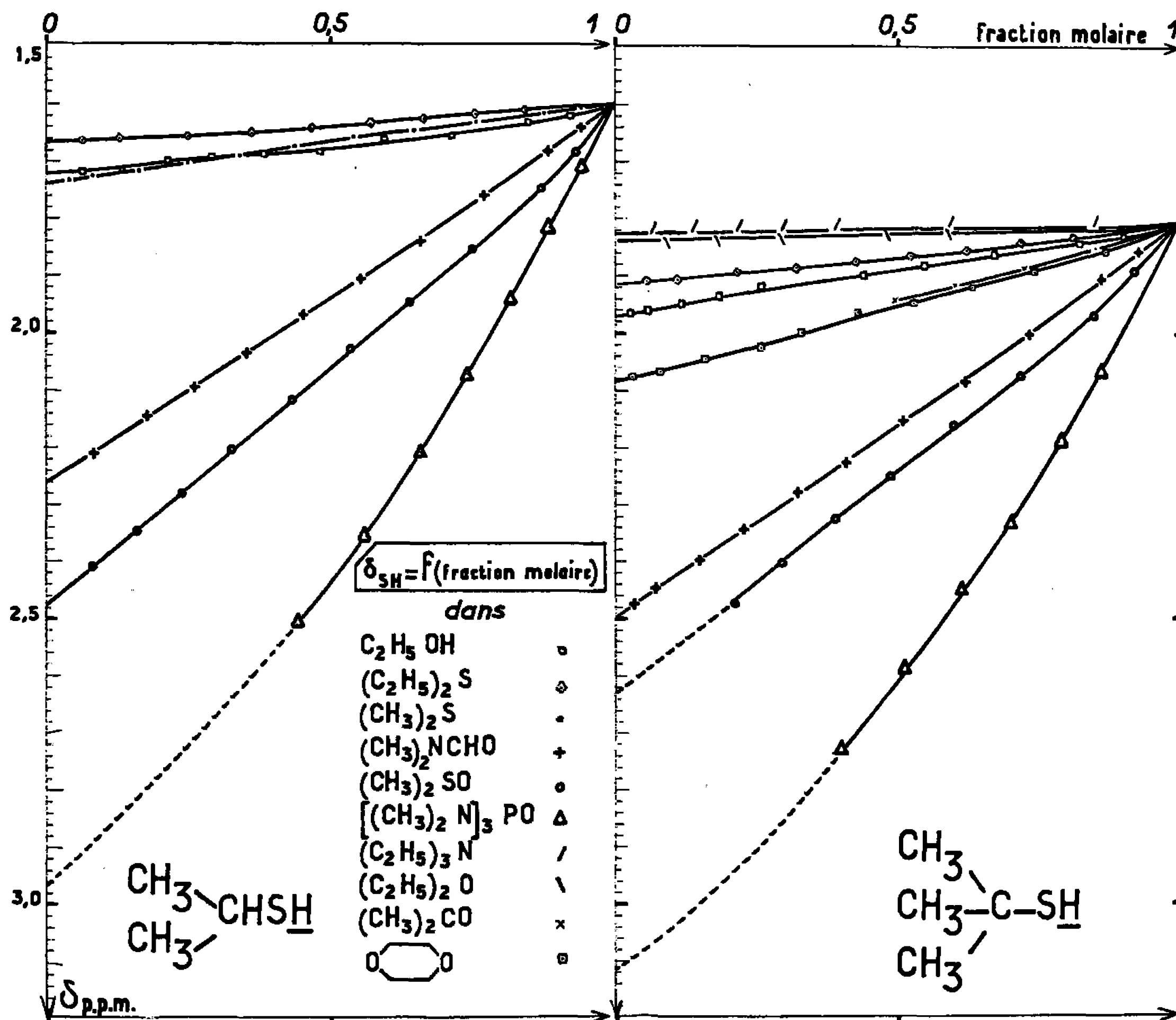


Fig. 1.

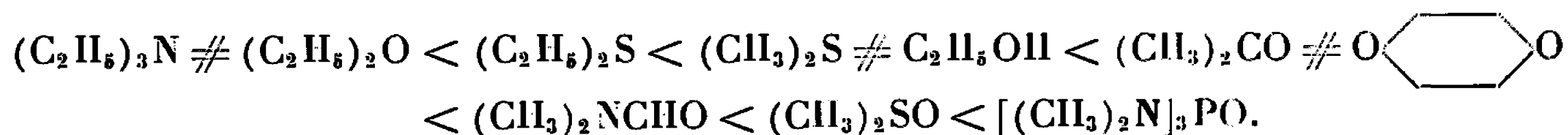
Fig. 2.

la complexation est prédominante dans la majorité des cas. Une étude de la courbe  $\delta = f(c)$  montre que la constante K de l'équilibre

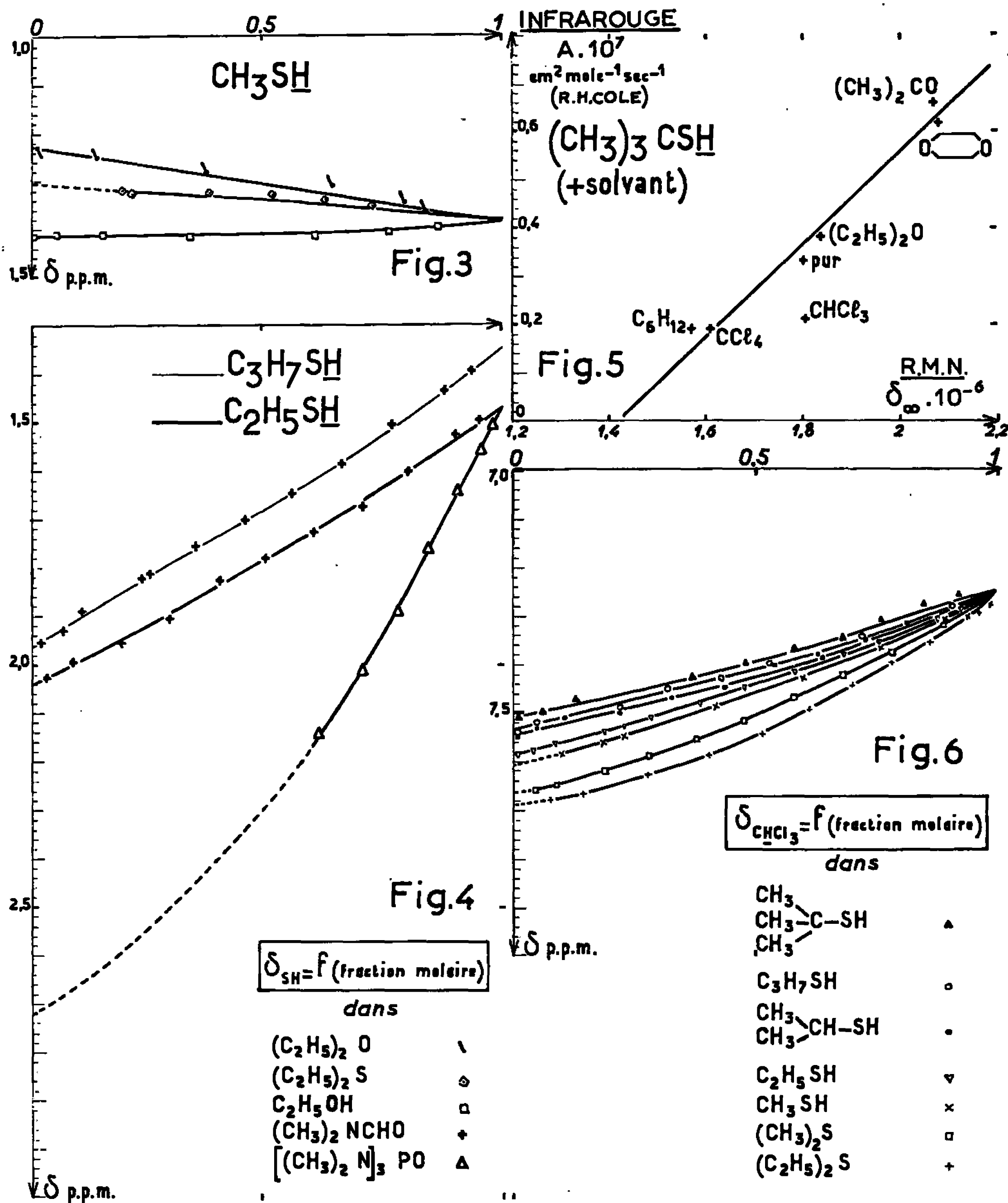


est très faible dans tous les cas ( $\neq 0,1$ ). Ceci rend difficile une comparaison des formes théoriques (<sup>1</sup>) et expérimentales des courbes, donc l'étude de la nature des complexes.

B. Pour *un même donneur* les figures 1 à 4 montrent que l'intensité de la *complexation augmente* dans l'ordre suivant, pour diverses « bases » :







C. Ceci nous a conduits à comparer les données de la R. M. N. ( $\delta_{SH}$  du tertio-butane-thiol infiniment dilué dans différents solvants) et celles de l'intensité de l'absorption infrarouge A [vibration ( $\nu_{SH}$ ) ( $\bar{\nu}$ )] dans les mêmes solvants (fig. 5).

Ces résultats suivent qualitativement l'ordre que permet d'établir la méthode au chloroforme (<sup>4</sup>); mais la différence de nature et d'environnement des donneurs SH et CH entraîne des écarts importants à la linéarité : pour

$$\Delta\delta_{\infty RSH} = f(\Delta\delta_{\infty CHCl_3}).$$



D. *Pour une même base* [par exemple  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ], les courbes relatives aux solutions des divers thiols RSH montrent que, compte tenu de la désassociation, les complexations sont d'un ordre de grandeur très voisin; elles semblent décroître légèrement dans l'ordre :



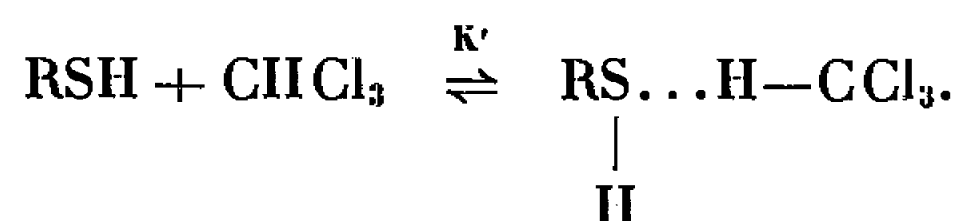
Toutefois les valeurs  $\Delta\delta_\infty$  peuvent ne pas représenter fidèlement les déplacements  $\Delta\delta_c$  si les constantes d'équilibre sont différentes <sup>(1)</sup>.

E. Enfin signalons que, dans les solutions de thiols-amines primaires ou secondaires, il peut apparaître des phénomènes d'échange que nous examinerons ultérieurement.

2. *Complexation*  $\text{RS} \dots \text{H}-\text{CCl}_3$ . — Afin de comparer l'aptitude des



atomes de soufre de RSH à former des ponts d'hydrogène nous avons étudié les équilibres de complexation



La figure 6 groupe les courbes  $\delta_{\text{CHCl}_3} = f(c)$  pour différents thiols et sulfures. L'ordre croissant des complexations est le suivant :



Ce classement paraît, dans le cas des thiols, en contradiction avec celui qu'on attend des effets électroniques de R et des degrés d'autoassociation <sup>(1)</sup>. Par contre,  $\Delta\delta_\infty$  croît normalement des thiols aux sulfures, et ce résultat est dans le sens des variations de fréquence et d'intensité d'absorption infrarouge ( $\nu_{\text{CD}}$ ) de  $\text{CDCl}_3$  dans  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$  et  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$  <sup>(6)</sup>. La constante  $K'$  serait de l'ordre de 0,1 à 0,5 dans l'hypothèse de complexes 1 : 1. Toutefois l'allure expérimentale des courbes  $\delta = f(c)$  ne coïncide pas parfaitement avec l'allure théorique, ce qui pourrait laisser supposer l'existence de complexes 1 : 2 comme l'ont suggéré différents auteurs [<sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>] dans le cas de « bases oxygénées ».

(\*) Séance du 2 mai 1966.

<sup>(1)</sup> M. M. ROUSSELOT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 26.

<sup>(2)</sup> R. A. J. MATHUR, SUNG M. WANG et NORMAN C. LI, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2140.

<sup>(3)</sup> R. A. J. MATHUR, E. D. BECKER, ROBERT B. BRADLEY et NORMAN C. LI, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2190.

<sup>(4)</sup> M. L. MARTIN, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 35.

<sup>(5)</sup> R. H. COLE, L. H. LITTLE et A. J. MICHELL, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 1169.

<sup>(6)</sup> M. O. BULANIN, G. S. DENISOV et R. A. PUSKINA, *Opt. I. Spek.*, 6, 1959, p. 754.

<sup>(7)</sup> M. L. JOSIEN, J. LEICHMAN et N. FUSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 188.

<sup>(8)</sup> A. L. MC CLELLAN, S. W. NICKSIC et J. C. GUFFY, *J. Mol. Spec.*, (5), 11, 1963, p. 340.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>  
et Laboratoire de Chimie organique-Physique,  
Faculté des Sciences de Nantes,  
38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode de mesure de la permittivité des liquides polaires.* Note (\*) de M. PIERRE BOYER, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode décrite permet, dans le cas des diélectriques liquides, présentant des pertes, d'obtenir  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  avec une bonne précision. Elle se ramène à la mesure d'un taux d'ondes stationnaires et à l'étude des variations d'un coefficient de transmission. Des calculs simples relient les paramètres expérimentaux à  $\varepsilon^*$ .

La mesure, dans le domaine des microondes, de la permittivité  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  des liquides à fortes pertes est généralement peu précise quant à la détermination de  $\varepsilon''$ . De nombreuses méthodes utilisant la propagation en ondes guidées ont été proposées. Elles consistent, soit à étudier la variation du taux d'ondes stationnaires <sup>(1)</sup> ou du coefficient de réflexion [<sup>(2)</sup> à <sup>(6)</sup>] ou encore du coefficient de transmission [<sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>] en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, soit à mesurer les taux d'ondes stationnaires et la phase introduits par le remplacement d'un court-circuit par l'échantillon [<sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>]. La méthode proposée combine ces deux types de mesures et permet d'obtenir  $\varepsilon''$  avec une meilleure précision.

1. *Théorie de la méthode.* — La permittivité  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  s'exprime en fonction de la constante de propagation  $\gamma_2 = a + jb$  de l'onde dans le diélectrique (placé dans un guide d'onde) à l'aide des relations

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^2 \left[ (b^2 - a^2) \frac{\lambda_g^2}{4\pi^2} - 1 \right] + 1, \\ \varepsilon'' &= 2 \left(\frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^2 \frac{\lambda_g^2}{4\pi^2} ab,\end{aligned}$$

où  $\lambda$  et  $\lambda_g$  sont respectivement les longueurs d'onde dans le vide et dans le guide.

Ces relations sont à rapprocher, par leur forme, des expressions

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^2 [A^2 - B^2 - 1] + 1, \\ \varepsilon'' &= -2 \left(\frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^2 AB,\end{aligned}$$

établies dans le cas d'une épaisseur infinie de diélectrique <sup>(10)</sup> et où l'on a

$$A = \frac{S(1 + T^2)}{S^2 + T^2}, \quad B = \frac{T(1 - S^2)}{S^2 + T^2},$$

avec

$$T = \operatorname{tg} \frac{2\pi z_0}{\lambda_g},$$

$z_0$  étant le déplacement d'un minimum et  $S$  le taux d'ondes stationnaires dus au remplacement d'un court-circuit par l'échantillon.



L'identification de ces expressions conduit à

$$a = \frac{2\pi}{\lambda_g} |B|, \quad b = \frac{2\pi}{\lambda_g} A.$$

Le coefficient  $a$  peut se déterminer facilement dans le cas des liquides à pertes non négligeables. En effet, dans le cas d'une onde guidée, le facteur de transmission  $\tau$  d'une épaisseur  $l$  de diélectrique est donné par

$$\tau = (1 - \rho_0^2) \frac{e^{(\gamma'_1 - \gamma'_2)l}}{1 - \rho_0^2 e^{-2\gamma'_2 l}}$$

avec

$$\rho_0 = \frac{\gamma'_1 - \gamma'_2}{\gamma'_1 + \gamma'_2},$$

$\gamma'_1$  étant la constante de propagation dans le guide vide. Pour  $l$  suffisamment grand :

$$\tau \sim (1 - \rho_0^2) e^{(\gamma'_1 - \gamma'_2)l},$$

d'où

$$|\tau|^2 \sim |1 - \rho_0^2|^2 e^{-2al}$$

et par suite :

$$\text{Log } |\tau|^2 \sim \text{Log } |1 - \rho_0^2|^2 - 2al.$$

On a donc une représentation linéaire de  $\text{Log } |\tau|^2$  en fonction de  $l$ . La pente de la droite ainsi obtenue donne  $a$ .

Le taux d'ondes stationnaires se détermine simplement et avec précision à l'aide d'une ligne fendue. On suppose l'échantillon assez long pour que l'onde transmise soit complètement absorbée.

La connaissance de  $a$  et  $S$  permet de remonter à  $A$  et  $B$  et, par suite à  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ .

En effet, avec les notations précédentes, on a

$$A^2 - A \frac{1 + S^2}{S} + 1 + B^2 = 0,$$

ce qui donne deux valeurs  $A_1$  et  $A_2$  de  $A$ .

En classant ces valeurs par rapport à leur moyenne géométrique, on a

$$0 < A_1 < \sqrt{1 + B^2} < A_2.$$

On constate que

$$\varepsilon' - 1 = \left( \frac{\lambda}{\lambda_g} \right)^2 (A^2 - B^2 - 1)$$

n'est positif que pour la plus grande valeur  $A_2$ , ce qui revient à rejeter la solution  $A_1$ .

**2. Résultats expérimentaux.** — La méthode décrite a servi à déterminer  $\varepsilon^*$  pour un certain nombre de liquides. Ce sont des produits purs Merk.

Les mesures ont été effectuées à 20°C et à une longueur d'onde de 3,2 cm.



Liquide.	Valeurs expérimentales.			Valeurs de la littérature <sup>(11)</sup> .		
	$\varepsilon'$ .	$\varepsilon''$ .	$\lg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ .	$\varepsilon'$ .	$\varepsilon''$ .	$\lg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ .
Méthanol.....	7,9	7,7	0,97	7,8	7,7	0,98
Éthanol.....	4,3	2,1	0,49	4,5	2,2	0,49
Pyridine.....	11,5	3,5	0,30	11,6	3,7	0,32
Acétone.....	19,2	4,3	0,22	20,5	3,6	0,18
Benzonitrile.....	7,4	8,0	1,08	7,2	8,0	1,11

Cette méthode de mesure simple à mettre en œuvre, convient pour tous les liquides ayant des pertes diélectriques importantes.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) J. PH. POLEY, *Onde électrique*, 35, 1955, p. 455.

(<sup>2</sup>) E. FATUZZO et P. R. MASON, *J. Se. Inst.*, 42, 1965, p. 37.

(<sup>3</sup>) G. E. CROUCH, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 364.

(<sup>4</sup>) W. H. SURBER, *J. Appl. Phys.*, 19, 1948, p. 514.

(<sup>5</sup>) R. COOPER, *J. Instr. Elect. Engrs*, III, 9, S, 1946, p. 69.

(<sup>6</sup>) H. J. HOFFMANN, *Z. Physik Chem.*, 224, 1963, p. 110.

(<sup>7</sup>) C. M. COLLIE, J. B. HASTED et D. M. RITSON, *Proc. Phys. Soc. London*, 60, 1948, p. 145.

(<sup>8</sup>) P. BOYER, *J. Phys.*, 10, 1965, p. 201, A.

(<sup>9</sup>) S. ROBERTS et A. R. VON HIPPEL, *J. Appl. Phys.*, 17, 1946, p. 610.

(<sup>10</sup>) P. BOYER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4153.

(<sup>11</sup>) F. BUCKLEY et A. A. MARYOTT, *Tables of Dielectric Dispersion. Data for Pure Liquids and Dilute Solutions*, N. B. S. Circular 589.

(Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences,  
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures de la chaleur spécifique de l'oxyde de béryllium et de l'oxyde de calcium à basses températures.* Note (\*) de M. EBERHARD GMELIN, transmise par M. Louis Néel.

Les mesures de la chaleur spécifique des échantillons de CaO et de BeO entre 1 et 70°K ont été effectuées. Les températures de Debye varient de 1400 à 1100° dans la gamme de température de 4 à 80°K pour BeO, et de 605 à 545° pour CaO.

Sauf pour l'oxyde de béryllium, mesuré entre 1 et 4°K, la chaleur spécifique des oxydes des alcalinoterreux n'avait été déterminée qu'au-dessus de 50°K [BeO : (1), (2), (3); MgO : (4), (5), (6); CaO : (4), (7), (8); SrO et BaO : (9)].

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de BeO (hexagonal compact) et de CaO (cubique, du type du chlorure de sodium) entre 1,2 et 70°K.

L'échantillon d'oxyde de béryllium (10), provenant de briques de qualité nucléaire (11), fritté sous charge, était taillé en forme de cylindre de  $\varnothing = 30$  mm et  $l = 50$  mm, pesant 102,5 g. La densité est  $\rho = 2,92$  g/cm<sup>3</sup>. Les dimensions moyennes des grains ont été trouvées de l'ordre de 15-20  $\mu$  par micrographie optique, faite sur des échantillons de même origine (12). Il y a peu d'impuretés métalliques; une analyse donne les valeurs suivantes :  $160 \cdot 10^{-6}$  Fe,  $120 \cdot 10^{-6}$  Si,  $80 \cdot 10^{-6}$  Al,  $60 \cdot 10^{-6}$  Mg, et environ  $500 \cdot 10^{-6}$  C, ce qui fait une teneur totale d'impuretés de l'ordre de  $1500 \cdot 10^{-6}$ . L'échantillon d'oxyde de calcium, ayant la forme d'un creuset de  $\varnothing = 26$  mm et  $l = 50$  mm, pesant 44 g, a été obtenu à partir de chaux électrofondue de pureté nucléaire (13), frittée à haute température. La densité  $\rho = 2,2$  g/cm<sup>3</sup> est inférieure à la densité théorique  $\rho = 3,3$  g/cm<sup>3</sup>; elle correspond à une porosité de 30 %. La teneur totale en impuretés est de  $300 \cdot 10^{-6}$ , dont  $30 \cdot 10^{-6}$  de bore. L'échantillon a été monté dans le calorimètre à l'aide d'une boîte à gants sous atmosphère d'azote purifié afin d'éviter l'absorption d'humidité par l'échantillon.

T (°K).	C(CaO) (*).	C(BeO) (*).	T (°K).	C(CaO) (*).	C(BeO) (*)
5.....	2,19	0,178	30.....	552	67,1
6.....	3,80	0,341	35.....	895	109
8.....	8,85	0,942	40.....	1354	165
10.....	18,55	2,02	45.....	1942	239
12.....	32,7	3,85	50.....	2631	330
14.....	52,0	6,37	55.....	3480	440
16.....	77,6	9,62	60.....	4720	595
18.....	110,3	13,6	65.....	5990	799
20.....	150,5	18,6	70.....	—	995
25.....	300	37,6	75.....	—	1230

(\*) mJ/mole.°K.

Les mesures de chaleurs spécifiques ont été effectuées de façon classique dans un calorimètre adiabatique du type Nernst. La mise en températures des échantillons se fait par contact mécanique [(14), (15)]. La température



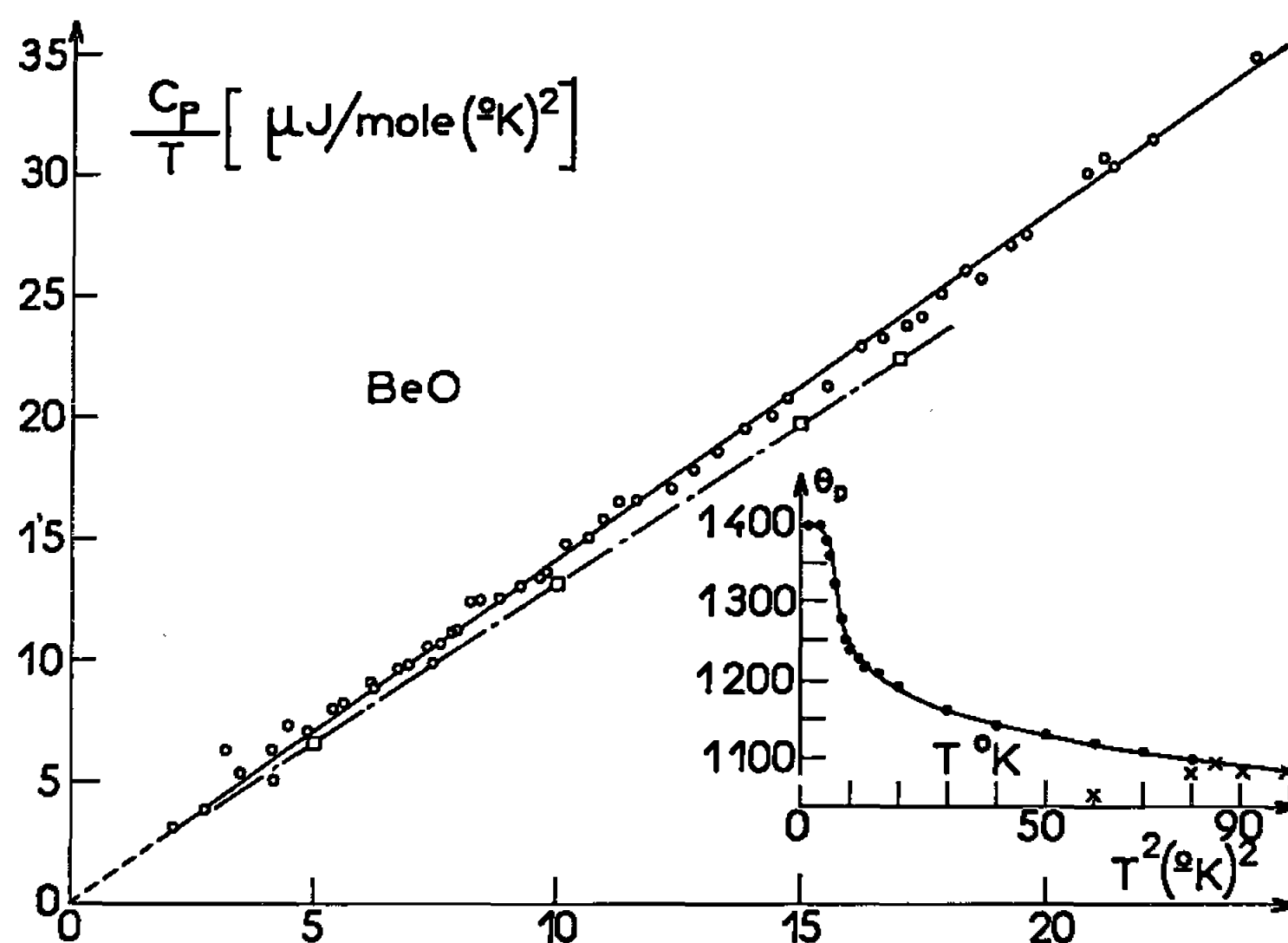


Fig. 1.

○ mesuré; ● calculé; □ Aslanian-Weil; × Kelley.

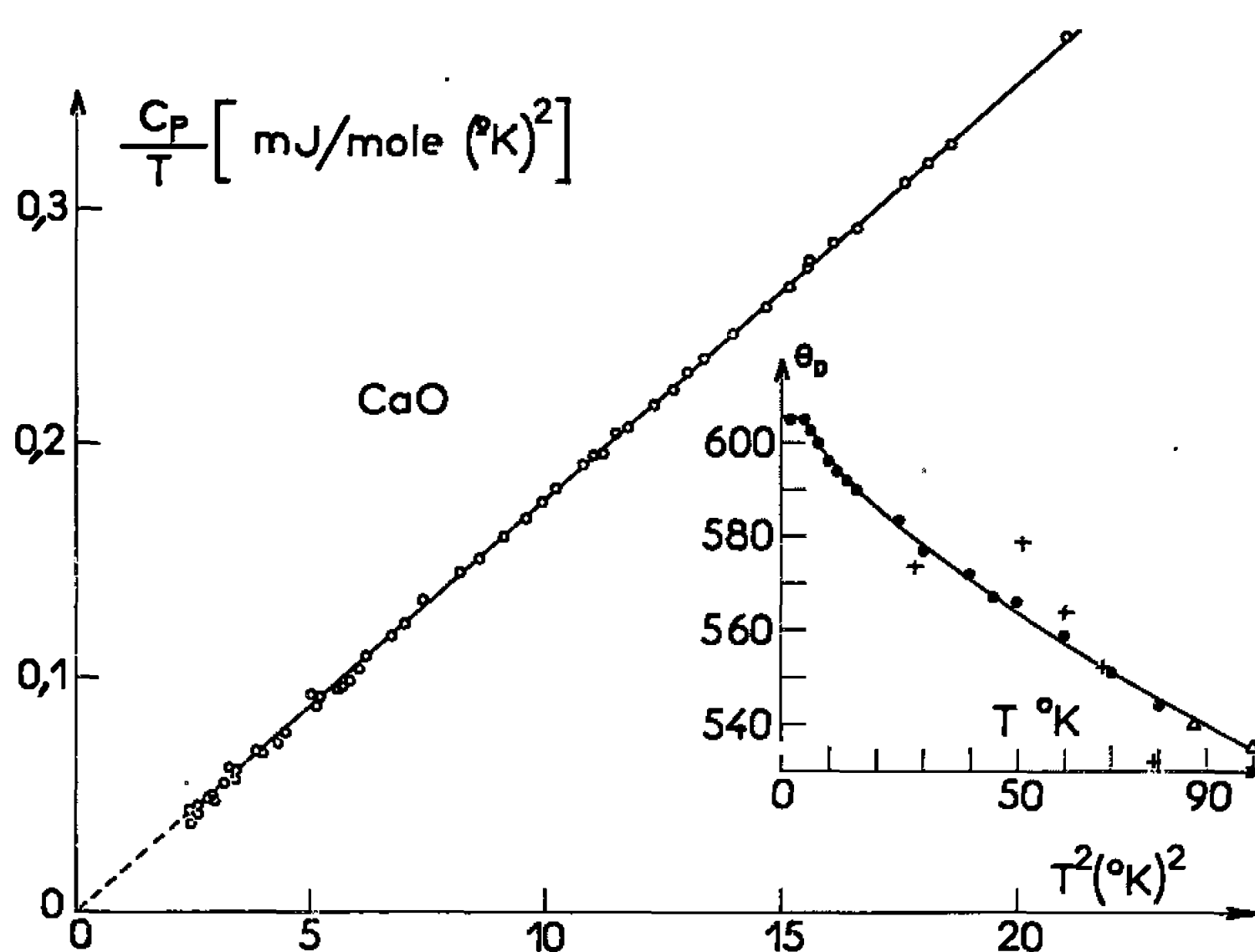


Fig. 2.

○ mesuré; ● calculé; + Nernst-Schwers; Δ Parks-Kelley.

est déterminée à l'aide d'une résistance Allen-Bradley 1/10 W, étalonnée par rapport à la tension de vapeur de l'hélium liquide entre 1 et 4°K et à des températures au-dessus de 4°K par rapport à un thermomètre à gaz avec des points fixes à la température de l'hélium, de l'hydrogène et de l'azote bouillant sous pression normale. L'erreur systématique est dans tout l'intervalle de températures inférieur à 0,5 %. Du fait des erreurs accidentelles l'incertitude sur un point de mesure pour BeO, atteint 10 % vers 2°K, 2 % vers 4°K et 1 % au-dessus de 4°K; pour CaO elle atteint 2 % vers 2°K et 1 % à des températures supérieures à 4°K.



Les figures 1 et 2 représentent le quotient  $C/T$  de la chaleur spécifique par la température, pour BeO et CaO en fonction de  $T^2$  entre 1 et 5°K. Compte tenu des erreurs signalées ci-dessus, nous n'avons pas cherché à introduire un terme additionnel, en  $T$  par exemple, dans l'expression de la chaleur spécifique et, à basses températures,  $C$  peut être bien représentée par la formule  $C = \beta T^3$ , soit

$$C = (17,5 \pm 0,2) - 10^{-3} T^3. (\text{mJ/mole } ^\circ\text{K}) \text{ pour CaO,}$$

$$C = (1,41 \pm 0,03) - 10^{-3} T^3. (\text{mJ/mole } ^\circ\text{K}) \text{ pour BeO.}$$

Le coefficient  $\beta = [(2 \times 12 \pi^4 R)/5] (1/\theta^3)$  (le coefficient 2 correspond au fait qu'il y a 2 atomes par molécule), qui caractérise la pente des droites

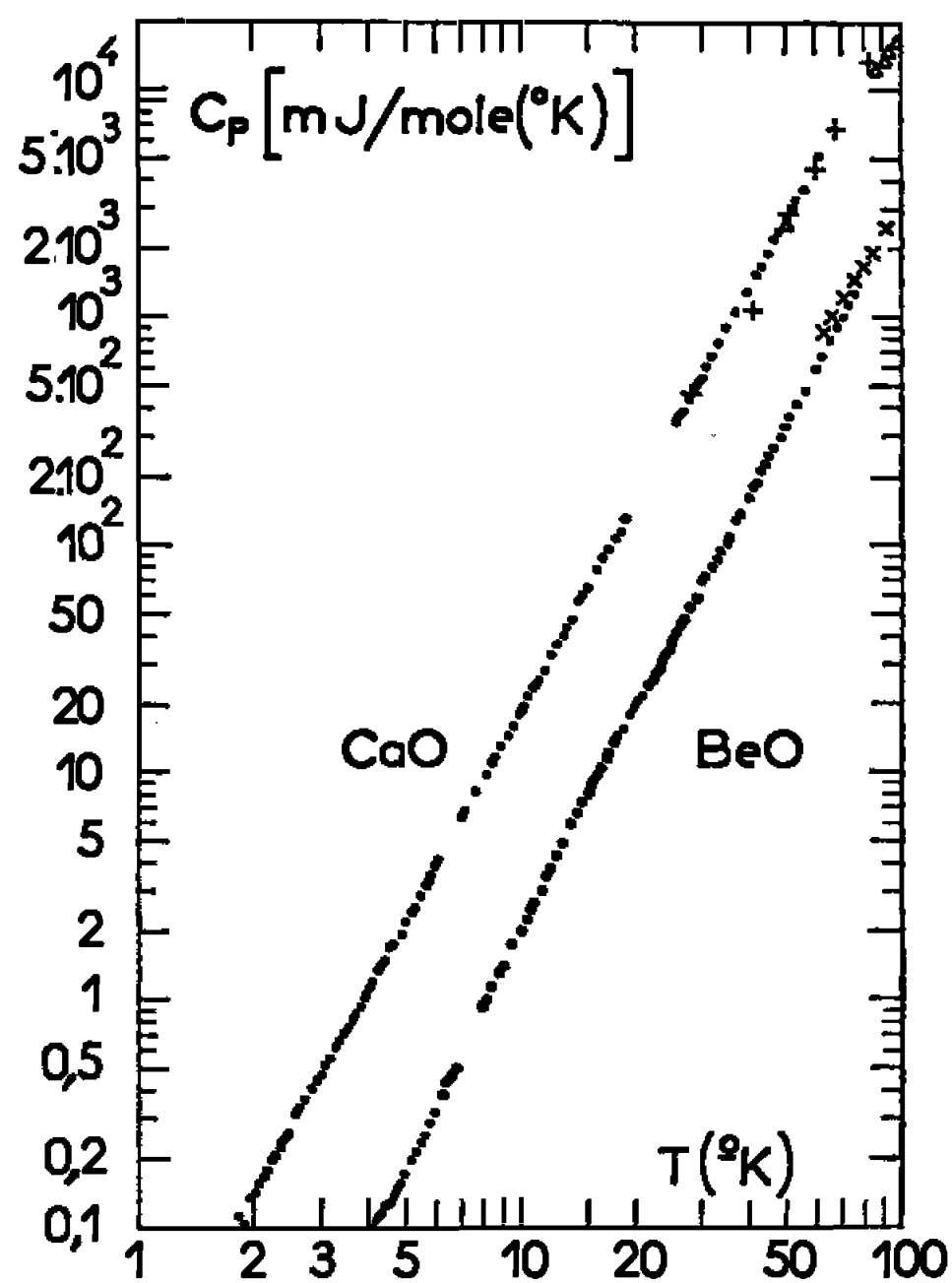


Fig. 3.

● mesuré; + Nernst-Schwars; × Kelley; Δ Parks-Kelley.

des figures 1 et 2, permet de calculer la température de Debye du réseau à basses températures.

Nous en déduisons pour l'oxyde de béryllium :

$$\theta_D(\text{BeO}) = 1400 \pm 10^\circ\text{K.}$$

valeur en bon accord avec les mesures de Aslanian et Weil (<sup>1</sup>) ( $\theta_D = 1430^\circ\text{K}$ ), surtout si l'on prend en considération les différences d'origine et donc de pureté des échantillons. Pour CaO nous trouvons

$$\theta_D(\text{CaO}) = 605 \pm 3^\circ\text{K.}$$

La figure 3 représente la chaleur spécifique à des températures supérieures à 5°K en échelle log  $C$ -log  $T$ . Nous avons porté également sur le graphique les résultats antérieurs de Nernst-Schwars (<sup>7</sup>) et de Parks-Kelley (<sup>4</sup>) sur CaO et de Kelley (<sup>2</sup>) sur BeO.



Les figures 1 et 2 donnent encore la variation de la température de Debye  $\theta_D$  dans le domaine cherché.  $\theta_D$  pour BeO décroît considérablement entre 5 et 30°K, passant de 1400 à 1160°K [de Combarieu a trouvé  $\theta_D = 1200$ °K entre 10 et 25°K <sup>(3)</sup>]. La variation de  $\theta$  extrêmement forte, de 20 à 30 %, à basses températures, est courante pour les structures hexagonales compactes <sup>(14)</sup>.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

<sup>(1)</sup> J. ASLANIAN, R. CAILLAT, M. SALESSE et L. WEIL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1032; J. ASLANIAN et L. WEIL, *Cryogenics*, 3, 1963, p. 36-39.

<sup>(2)</sup> K. K. KELLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1, 1939, p. 1217-1218.

<sup>(3)</sup> A. DE COMBARIEU, Communication privée (C. E. N., Grenoble).

<sup>(4)</sup> G. S. PARKS et K. K. KELLEY, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 47-55.

<sup>(5)</sup> P. GUNTHER, *Ann. Phys.*, 51, 1916, p. 838-842.

<sup>(6)</sup> W. R. GIAUQUE et R. C. ARCHIBALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 561-563.

<sup>(7)</sup> W. NERNST et F. SCHWERS, *Sitzungsber. d. Deutschen Akademie d. Wissenschaften*, Berlin, 1914, p. 355-370.

<sup>(8)</sup> K. KOREFF, *Ann. Physik*, 36, 1911, p. 36-48.

<sup>(9)</sup> A. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 429-431.

<sup>(10)</sup> L'échantillon nous était fourni par M. Elston, C. E. N., Saclay.

<sup>(11)</sup> J. ELSTON et C. LABBÉ, *J. Mat. Nucl.*, 4, 1961, p. 143-146.

<sup>(12)</sup> J. ELSTON, Communication privée (C. E. N., Saclay).

<sup>(13)</sup> L'échantillon nous était fourni par les Établissements Demarquest et C<sup>ie</sup>, creuset type 12 S.

<sup>(14)</sup> J. ASLANIAN et L. WEIL, *Comptes rendus*, 256, 1960, p. 1468.

<sup>(15)</sup> J. SOULETIE, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Grenoble, 1966 (à paraître).

<sup>(16)</sup> R. W. HILL et P. L. SMITH, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 636-644.

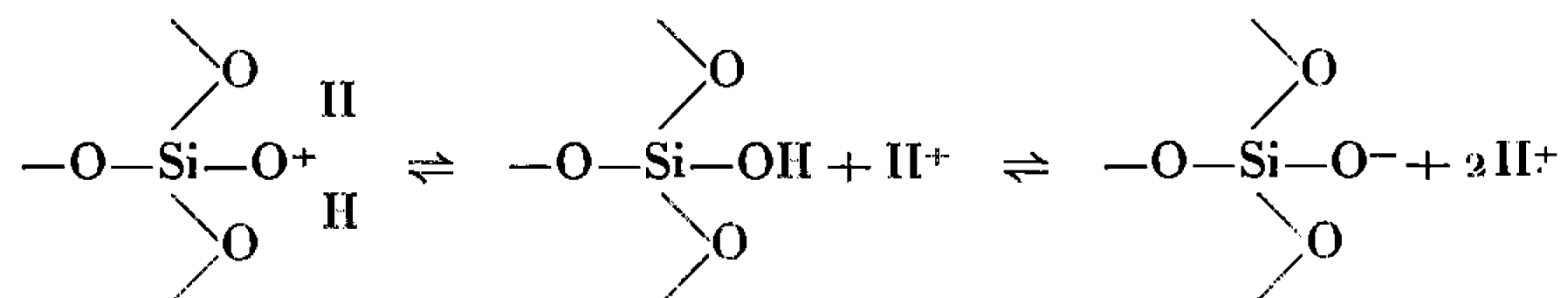
(Centre de Recherches sur les très basses températures,  
B. P. n° 319, Grenoble, Isère.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination du point de charge nulle des tectosilicates en milieu aqueux.* Note (\*) de M. JEAN CASES, transmise par M. Marcel Roubault.

Cette étude a pour but de déterminer, dans le cadre des théories actuelles, le point de charge nulle (PCN) des tectosilicates. Ce point, déterminé par la mesure du potentiel électrocinétique en utilisant la méthode du potentiel d'écoulement, se situe à pH 1,3-1,5. Cette valeur ne dépend pas de l'état de surface des tectosilicates puisque, même après un traitement en milieu chlorhydrique concentré et chaud, elle ne varie pas.

Le degré de dispersion ou de floculation d'une suspension finement divisée de particules solides, oxydes ou silicates, en solution aqueuse, semble dépendre fortement de la charge de surface des particules solides, les études faites sur la silice amorphe [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], le verre (<sup>3</sup>), le quartz [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)] ont permis de montrer que les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> sont à l'origine de la charge de surface de ces espèces cristallographiques. Qualitativement le mécanisme d'établissement de la charge de surface consiste en une hydratation de la surface antérieure ou contemporaine à l'immersion, suivie d'une dissociation des hydroxydes après l'immersion. On peut schématiquement représenter le mécanisme de la réaction électrochimique à l'interface solide-liquide.



Selon Iler (<sup>2</sup>) l'hydratation de surface résulte de la formation d'un groupe hydroxyle par atome de silice de surface, les trois autres valences de cet atome sont saturées par des atomes d'oxygène, la coordination tétraédrique est alors préservée. Le transfert des charges au travers de l'interface solide-liquide est déterminé par l'équilibre entre les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> de la solution et les ions Si<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup> du réseau cristallin.

Nous pouvons donc, en construisant les courbes de variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH, déterminer le point de charge nulle des tectosilicates.

*Matériaux et méthode expérimentale.* — Seule la tranche granulométrique 104-208  $\mu$  de chaque échantillon est utilisée pour les essais de mesure du potentiel électrocinétique. La moitié de l'échantillon initial est lavée, puis stockée dans l'eau distillée durant plusieurs jours et ensuite utilisée au fur et à mesure des besoins de l'expérimentation. L'autre moitié de l'échantillon est lixiviée durant 1 h avec de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis rincée soigneusement à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions Cl<sup>-</sup> dans les eaux de lavage. Le stockage de l'échantillon



durant plusieurs jours dans l'eau distillée est nécessaire, l'équilibre de l'interface solide-solution aqueuse n'est parfait qu'au bout de 2 à 3 jours.

L'étude des variations du potentiel électrocinétique en fonction du pH a été faite par la méthode du potentiel d'écoulement. L'appareillage utilisé est celui qui a été employé par D. W. Fuerstenau [(<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)], mais avec certaines modifications dans le circuit électrique. Il n'est pas possible avec cette méthode de faire des essais à pH inférieur à 2 à cause de la très faible valeur du potentiel d'écoulement et de la polarisation des électrodes de platine. Les réactifs employés sont HCl et NaOH. La détermination du point de charge nulle est faite suivant la méthode décrite par J. Th. Overbeck (<sup>10</sup>).

*Résultats expérimentaux.* — Nous avons, par des expériences préliminaires, déterminé que les solutions de KCl sont indifférentes à la surface des tectosilicates. Cela signifie que, quelle que soit la force ionique de ces solutions pour un pH donné, le potentiel électrocinétique ne change pas de signe. Si l'on admet qu'en dessous de pH 4,0 le potentiel électrocinétique varie d'une façon linéaire en fonction du pH, on peut calculer, à partir des courbes expérimentales que nous avons obtenues, les droites de régression au sens des moindres carrés et en déduire le PCN correspondant. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau récapitulatif ci-après.

Tableau récapitulatif.

		Quartz.			Feldspaths.		
		Sans KCl.	KCl 10 <sup>-3</sup> N.	KCl 10 <sup>-2</sup> N.	Microcline sans KCl.	Oligoclase sans KCl.	Labrador sans KCl.
Non traité avec HCl.	PCN localisé par la droite de régression.	1,32	1,33	1,28	1,49	1,45	1,54
	Pente de la droite de ré- gression.....	—22,4 mV	—19,6	—8,7	—10,8	— 8,5	— 7,8
Traité avec HCl.	PCN localisé par la droite de régression.	1,38	1,38	1,45	1,45	1,59	1,55
	Pente de la droite de ré- gression.....	—18,2	—18,0	—7,3	—13,3	—17,6	—16,3

Compte tenu des erreurs expérimentales faites sur les mesures de  $\zeta$  et du pH on peut tirer de ce tableau les conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> le point de charge nulle du quartz se situe à pH  $1,35 \pm 0,1$ , et le point de charge nulle des feldspaths, à pH  $1,5 \pm 0,1$ ;

2<sup>o</sup> les feldspaths semblent particulièrement affectés par le traitement acide de leur surface. En effet, la pente de la droite qui représente la partie linéaire des courbes  $\zeta = f(\text{pH})$  passe de :

— 10,8 à — 13,3 pour le microcline,



- 8,5 à — 17,6 pour l'oligoclase,
- 7,8 à — 16,3 pour le labrador,

le traitement acide a pour effet de lessiver la surface de ses cations et de ne conserver que les tétraèdres de silice. Le microcline résiste mieux à l'attaque acide que les plagioclases;

3° les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont à l'origine de la charge de surface des tectosilicates.

*Conclusions.* — La connaissance du point de charge nulle est très importante pour l'étude des solides en solution aqueuse.

1° La stabilité des suspensions solides finement divisées en solution aqueuse est liée à la charge électrique des particules. La vitesse de sédimentation des tectosilicates est maximale au point de charge nulle. En ce point les particules aqueuses flocculent fortement.

2° La flottation des tectosilicates s'explique très bien à partir des courbes expérimentales  $\zeta = f(pH)$  que nous avons obtenues.

a. Aucun activant n'est nécessaire pour flotter les tectosilicates avec un collecteur cationique à  $2 < pH < 9,5$ . La charge de surface des particules est alors négative, l'adsorption du collecteur sur la surface est facilitée par les forces d'attraction électrostatique.

b. Lorsque les tectosilicates sont flottés avec des collecteurs anioniques de type alkylsulfates à  $6 < pH < 9,5$  il est nécessaire de diminuer la charge négative de surface ou mieux de la faire changer de signe par l'emploi d'ions activateurs de valence élevée et de faible rayon ionique <sup>(11)</sup>. Dans ce cas l'ion collecteur ne s'adsorbe pas directement sur les surfaces, mais par l'intermédiaire de cations métalliques de type  $Ba^{2+}$  et  $Al^{3+}$  <sup>(12)</sup>.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

<sup>(1)</sup> I. C. CARMAN, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 964.

<sup>(2)</sup> R. K. ILER, *Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1955.

<sup>(3)</sup> A. J. RUTGERS et M. DE SMET, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1945, p. 758.

<sup>(4)</sup> D. W. FUERSTENAU, *Streaming potential studies on quartz* (Se. D. Thèses M. I. T., 1953)

<sup>(5)</sup> D. J. O'CONNOR et A. S. BUCHANNAN, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 397.

<sup>(6)</sup> H. C. LI, *Thèses M. I. T.*, 1958.

<sup>(7)</sup> J. TH. OVERBECK, *Colloid Science*, I, chap. IV et V, H. R. Kruyt., Elsevier, Amsterdam, 1952.

<sup>(8)</sup> D. W. FUERSTENAU, *Min. Eng.*, 834, 1956, p. 6.

<sup>(9)</sup> D. W. FUERSTENAU, *Streaming potential. Studies on quartz* (Se. D. Thèses M. I. T., 1953).

<sup>(10)</sup> J. TH. OVERBECK, *Colloid Science*, I, chap. IV, § 6, p. 160. Méthode c.

<sup>(11)</sup> P. BLAZY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3193.

<sup>(12)</sup> A. M. GAUDIN et D. W. FUERSTENAU, *Min. Eng.*, janvier 1955.

(Laboratoire et Station d'Essais  
de l'École Nationale Supérieure de Géologie appliquée  
et de Prospection minière de la Faculté des Sciences,  
B.P. n° 452, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution au calcul de l'énergie d'excès des mélanges de sels fondus.* Note (\*) de M. YOSHIO NAKANURA, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous proposons une méthode de calcul de l'énergie d'excès de mélanges de sels du type AX-BX en tenant compte simultanément des interactions coulombiennes, de Van der Waals et de polarisation dans un modèle spatial en faisant intervenir les ions au-delà des plus proches voisins.

Nous nous proposons de calculer l'énergie d'excès d'un système binaire de sels formés d'ions à charges symétriques avec un anion commun (AX-BX) [AX sel (1); BX sel (2)]. Dans des solutions solides de sels, la distance interionique ( $d_1$  ou  $d_2$ ) s'exprime d'une façon générale, par la loi de Vegard :

$$(1) \quad d_1(\text{mélange}) = d_2(\text{mélange}) = d_0 = x_1 d_1(\text{pur}) + x_2 d_2(\text{pur}).$$

Dans des solutions liquides, cette relation ne persiste pas à cause de la déformabilité du réseau dans les liquides. Les modèles proposés par Forland (1) et Lumsden (2) sont basés sur la relation suivante pour la distance entre les voisins les plus proches dans des mélanges de sels fondus

$$(2) \quad d_1(\text{mélange}) = d_1(\text{pur}); \quad d_2(\text{mélange}) = d_2(\text{pur}).$$

La relation (2) implique donc que les interactions de Coulomb et de Van der Waals entre les ions immédiatement voisins ne se modifient pas lors du mélange.

Forland (1) et Blander (3) ont calculé la modification de l'énergie coulombienne lors du mélange selon un modèle linéaire. Par ailleurs, Lumsden (2) a évalué les effets de l'interaction de Van der Waals seulement entre les cations les plus proches et dans un modèle à trois dimensions. Il a calculé aussi les effets de la polarisation des anions selon un modèle linéaire. Nous avons essayé, dans un calcul de l'énergie d'excès des mélanges de sels fondus, de tenir compte des effets conjugués des trois interactions : coulombienne, Van der Waals et de polarisation en nous plaçant pour toutes les trois dans un modèle spatial.

Sur la base de la relation (2), on obtient les distances suivantes entre les voisins dans la 2<sup>e</sup> couche :

$$(3) \quad d_{AA} = d_{X(A)X} = \sqrt{2} d_1;$$

$$(4) \quad d_{BB} = d_{X(B)X} = \sqrt{2} d_2;$$

$$(5) \quad d_{AB} = d_{X_A X_B} = \sqrt{d_1^2 + d_2^2} \neq \sqrt{2} \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right).$$

Les hypothèses de base sont les suivantes : nous considérons une structure du type NaCl pour le quasi-réseau liquide; la distance entre les voisins est homogène au-delà des deuxièmes et elle peut s'exprimer en fonction de  $d_0$ , donnée par l'équation (1); il y a mélange au hasard des cations.



Le manque de connaissance du degré d'ordre à longue distance et, par conséquent, de la constante de Madelung dans les liquides ne nous permet pas d'évaluer d'une façon précise l'effet de l'interaction coulombienne. Pour l'évaluer approximativement nous avons considéré un cube contenant les voisins jusqu'à la 3<sup>e</sup> couche de telle façon qu'à l'intérieur du cube, la charge globale soit nulle (<sup>1</sup>).

L'énergie potentielle coulombienne du mélange sera donnée par

$$(6) \quad U_m = -\frac{N}{2} Z e^2 \left( \frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} \right) + \frac{NZ'e^2}{4\sqrt{2}} \left( \frac{x_1^2}{d_1} + \frac{x_2^2}{d_2} + \frac{2x_1x_2}{\frac{d_1+d_2}{2}} \right) - \frac{NZ''e^2}{8\sqrt{3}} \frac{1}{x_1d_1 + x_2d_2}$$

et pour le composant  $i$  pur :

$$(7) \quad U_i(d_i) = \frac{Ne^2}{d_i} \left( -\frac{Z_i}{2} + \frac{Z'_i}{4\sqrt{2}} - \frac{Z''_i}{8\sqrt{3}} \right),$$

où  $Z_i$ ,  $Z'_i$ ,  $Z''_i$  désignent le nombre des voisins dans chaque couche. Nous supposons que ces nombres sont communs aux mélanges et aux composants purs. Pour l'énergie d'excès, due à l'interaction coulombienne, on obtient

$$(8) \quad E_c^E = -e^2 N \left[ \frac{Z'}{4\sqrt{2}} \frac{1}{(d_1+d_2)} - \frac{Z''}{8\sqrt{3}(x_1d_1+x_2d_2)} \right] \frac{(d_2-d_1)^2}{d_1d_2(d_1+d_2)} x_1x_2.$$

Pour l'interaction de Van der Waals, nous avons tenu compte de l'interaction entre les anions les plus proches aussi bien que celle entre les cations les plus proches. L'énergie d'excès due à l'interaction de Van der Waals est donnée par

$$(9) \quad E_d^E = \frac{Z'}{16} N \left[ \frac{C_{AA} + C_{XX}}{d_1^6} + \frac{C_{BB} + C_{XX}}{d_2^6} - \frac{2(\sqrt{C_{AA}C_{BB}} + C_{XX})}{\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^6} \right] x_1x_2,$$

$C_{AA}$ ,  $C_{BB}$  et  $C_{XX}$  sont les coefficients d'interactions appropriés (6).

Pour l'énergie de polarisation, nous considérons que si les distances entre ions les plus proches s'expriment par (2), il existe une intensité importante du champ électrique sur les anions. Cependant, un champ électrique asymétrique sur un anion sera atténué notablement par les anions de la 2<sup>e</sup> couche, ce qui n'apparaît pas dans le modèle linéaire. Nous avons calculé l'effet de ces anions. Nous avons aussi calculé la polarisation des cations due aux cations les plus proches, ce qui ne peut pas être négligé dans certains systèmes. L'énergie de polarisation ainsi obtenue est

$$(10) \quad E_p^E = -Z'Ne^2[0,0215\alpha_X + 0,031(x_1\alpha_A + x_2\alpha_B)] \left( \frac{1}{d_1^2} - \frac{1}{d_2^2} \right)^2 x_1x_2,$$

où  $\alpha_X$ ,  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  sont les polarisabilités de l'ion commun et des cations A et B. Nous notons que cette énergie de polarisation des anions donne une valeur beaucoup plus faible (environ sept fois) que celle donnée par Lumsden (<sup>2</sup>). Nous n'avons considéré que les effets des voisins dans la 1<sup>re</sup> et la 2<sup>e</sup> couche. Nous pensons, cependant, que le champ électrique dû



aux ions plus éloignés est pratiquement symétrique à cause du désordre de la structure. Il en résulte alors une énergie d'excès totale du système AX-BX donnée par la somme :

$$(11) \quad E^E = E_c^E + E_d^E + E_p^E = (k_c + k_d + k_p) x_1 x_2 = k x_1 x_2.$$

Pour comparer notre résultat avec les données expérimentales nous avons employé les valeurs suivantes pour le nombre des voisins :

$$Z = 6, \quad Z' = 12, \quad Z'' = 8.$$

Si l'on tient compte des lacunes ou des sites non occupés dans le réseau, on devrait multiplier ces valeurs par un facteur inférieur à l'unité. Pour les distances entre les voisins immédiats, nous avons pris les valeurs à l'état solide <sup>(7)</sup>. Les résultats pour quelques systèmes de chlorures alcalins sont donnés dans le tableau I. Les valeurs expérimentales pour  $k$  sont prises à partir des données d'analyse des diagrammes de phase. Aussi en tenant compte des trois types d'interaction et d'un modèle à trois dimensions, nous pouvons compléter les résultats antérieurs des autres auteurs <sup>[(1), (2)]</sup>, et l'accord reste aussi satisfaisant que possible entre les valeurs calculées et expérimentales, en dépit de certaines approximations incluses. Ceci nous paraît donc justifier notre point de vue.

	$k_c$	$k_d$	$k_p$	$k$	$k$ (Lumsden).	$k$ observé	
						( <sup>1</sup> ).	( <sup>2</sup> ).
LiCl-NaCl.....	-0,5	+0,2	-0,2	-0,5	-1,2	-1,1	-
LiCl-KCl.....	-2,6	+1,5	-0,7	-1,8	-4,2	-3,2	-1,3
LiCl-CsCl.....	-5,0	+2,5	-1,7	-4,2	-7,2	-4,2	-4,4
NaCl-KCl.....	-0,7	+0,2	-0,2	-0,7	-1,0	-0,5	-
RbCl-CsCl.....	-0,15	+0,08	-0,05	-0,2	-0,2	+0,1	-

Dans les mélanges liquides des ions de tailles différentes, les ions se situent de telle façon que les potentiels d'interaction mutuels soient minimaux, en sortant des positions normales dans le quasi-réseau <sup>(9)</sup>. On peut admettre, en vue de cet accord, la relation (2) comme cas extrême de la déformation du quasi-réseau.

Le détail de calcul et l'application à d'autres systèmes seront donnés dans une publication ultérieure.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(1) T. FORLAND, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 152.

(2) J. LUMSDEN, *Disc. Faraday Soc.*, 32, 1961, p. 138.

(3) M. BLANDER, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 432.

(4) J. C. SLATER, *Int. to Chemical Physics*, Me Graw-Hill, 1939, p. 387.

(5) M. BLANDER, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1092.

(6) J. E. MAYER, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 270.

(7) J. LUMSDEN, *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*, Academic Press, 1966.

(8) A. N. KIRGINTSEV et E. G. AVVAKUMOV, *Russ. Chem. Rev.*, 34, 1965, p. 58.

(9) G. E. BLOMGREN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1500.



MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des gaz adsorbés sur la restauration de la dureté superficielle du cuivre.* Note (\*) de Mme MIREILLE REIG-FRITZ, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur étudie l'influence des gaz adsorbés par forces de Van der Waals sur la recristallisation superficielle du cuivre pur écroui. Il détermine, pour différentes atmosphères gazeuses, la température de recuit isochrone nécessaire pour atteindre le début de la restauration de la dureté et constate que cette température est corrélative de l'adsorption gazeuse et par suite elle est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence.

Des études antérieures nous ont permis de mettre en évidence une influence des gaz adsorbés sur le début de la recristallisation superficielle des métaux [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Les résultats obtenus nous ont incités à compléter

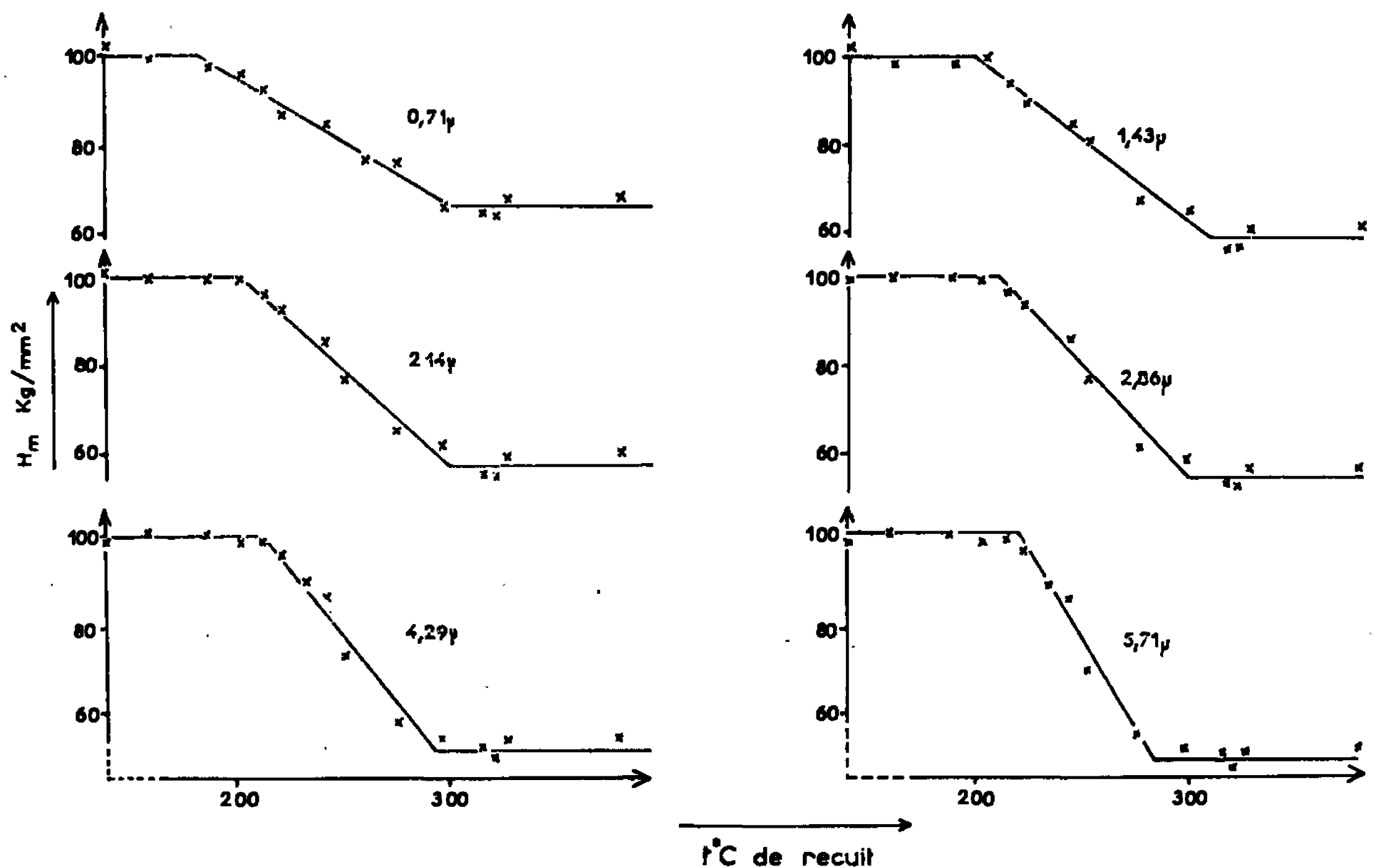


Fig. 1.

ce travail par l'étude d'une propriété mécanique sensible à l'évolution des textures d'écrouissage, telle que la dureté.

Le cuivre étudié, titrant 99,999 %, est poli mécaniquement, dégazé et homogénéisé par recuit sous vide à  $750^\circ\text{C}$ , puis laminé (passes unidirectionnelles) jusqu'à un taux d'écrouissage de 75 %. Après découpage, les plaquettes de métal sont dégazées sous un vide de  $10^{-5}$  mm de mercure, puis soumises à des recuits isochrones de 2 h à différentes températures sous atmosphère contrôlée.



Les températures sont stabilisées à  $\pm 1^\circ$ .

Les recuits isochrones sont effectués dans les atmosphères suivantes : He, H<sub>2</sub> et A purs, ainsi que sous un vide de  $10^{-5}$  mm de mercure. Après recuit, nous déterminons la dureté  $H_m$  au microduromètre Reichert. La droite  $\log P/\log d$  obtenue à partir d'une centaine d'empreintes effectuées dans un domaine de charges  $P$  de 2 à 100 g nous permet de déterminer les duretés à profondeurs d'empreintes constantes de 0,71, 2,14, 4,29, 12,86 et 20,47  $\mu$ .

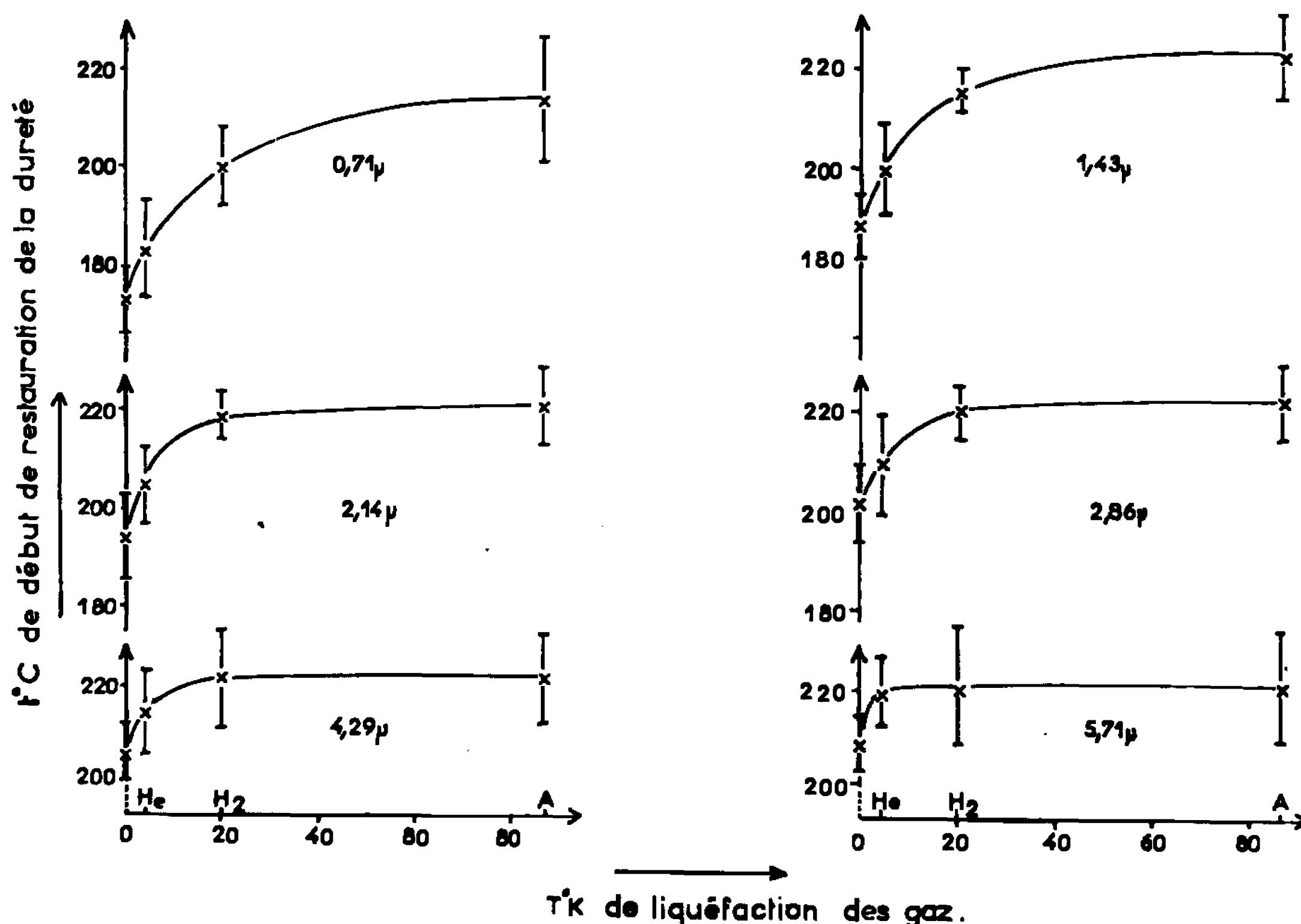


Fig. 2.

1,43, 2,14, 2,86, 4,29 et 5,71  $\mu$ , correspondant à des diagonales d'empreintes  $d$  de 5, 10, 15, 20, 30 et 40  $\mu$ . A partir de ces résultats nous traçons, pour chaque profondeur d'empreinte et pour chaque gaz, la courbe donnant la dureté en fonction de la température de recuit.

Sur la figure 1 sont résumés les résultats relatifs à des recuits effectués sous atmosphère d'hélium. L'analyse de ces courbes fait apparaître deux paliers, correspondant respectivement aux états écroui et recristallisé, reliés par une droite qui correspond à la restauration de la dureté. Les abscisses des points d'intersection de ces droites déterminent les températures de début et de fin de restauration. Les courbes relatives aux autres gaz et au vide sont analogues.

Les courbes de la figure 2 représentent la température de début de restauration de la dureté en fonction de la température absolue de liqué-



faction des gaz adsorbés, pour les six profondeurs d'empreinte envisagées. L'examen de ces courbes nous permet de conclure que :

1<sup>o</sup> La température de début de restauration de la dureté est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption.

2<sup>o</sup> Les écarts de température constatés entre le vide et l'argon diminuent en fonction de la profondeur d'empreinte. Cette observation met en relief le rôle joué par la surface.

Par ailleurs, la température de fin de la recristallisation semble être indépendante de la nature du gaz adsorbé.

Une étude métallographique effectuée parallèlement permet de relier les trois domaines des courbes de dureté à la structure des échantillons. La figure 3 montre les trois types de structure observés ( $G \times 620$ ).

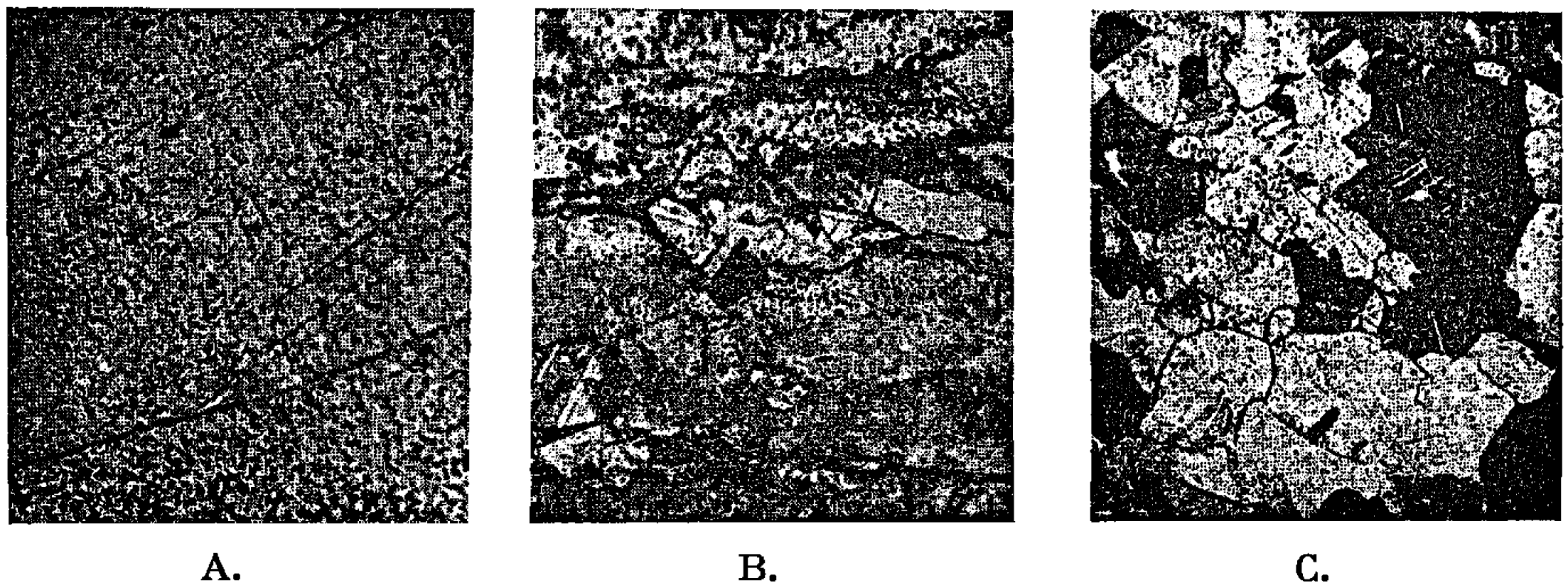


Fig. 3.

1<sup>o</sup> Structure de laminage sans cristaux décelables (*fig. 3 A*). On observe celle-ci, correspondant à l'état écroui, tout au long du premier palier de la courbe de dureté, jusqu'à la température de début de restauration.

2<sup>o</sup> Apparition de petits cristaux dans la structure de laminage, puis croissance de ces cristaux accompagnée d'une diminution des zones de structure de laminage (*fig. 3 B*). Ce type de micrographie est observé pour les duretés intermédiaires correspondant à la zone comprise entre les températures de début et de fin de restauration de la dureté.

3<sup>o</sup> Absence de toute structure de laminage et croissance des cristaux (*fig. 3 C*). Ces micrographies, correspondant à l'état recristallisé, sont observées pour le deuxième palier de la courbe de dureté à partir de la température de fin de restauration de la dureté.

Ces résultats complètent nos études antérieures sur la recristallisation superficielle des métaux et mettent en évidence l'effet perturbateur de l'adsorption des gaz par forces de Van der Waals.



Une interprétation de ce phénomène paraît possible du point de vue thermodynamique : la phase écrouie est une phase instable, dont l'énergie libre superficielle est légèrement supérieure à celle de la phase recristallisée correspondante. Plus cette différence d'énergie superficielle sera grande, plus la tendance à la recristallisation sera prononcée, et réciproquement. Or, d'après l'hypothèse antérieurement émise par H. Forestier et J. P. Kiehl (\*), les gaz adsorbés à la surface d'un solide diminuent son énergie libre en relâchant les forces de liaison superficielles. Étant donné que la recristallisation débute en surface, où l'énergie libre est la plus élevée, le gaz adsorbé, en diminuant cette énergie, doit donc stabiliser l'état écroui. Cette action stabilisatrice sera évidemment plus grande si le gaz en présence est plus fortement adsorbé.

(\*) Séance du 18 avril 1966.

(<sup>1</sup>) J. KLEINE et H. FORESTIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 499.

(<sup>2</sup>) M. FRITZ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1769.

(<sup>3</sup>) M. REIG-FRITZ et H. FORESTIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 872.

(<sup>4</sup>) J. P. KIEHL, *Thèse Ing. Docteur*, Strasbourg, 1952. H. FORESTIER, J. P. KIEHL, J. MAURER et P. STAHL, *Proceedings of the international Symposium on the reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952.

(Laboratoire de Chimie générale,  
Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Bas-Rhin.)



MÉTALLURGIE. — *Déplacement du zirconium  $^{95}\text{Zr}$  au cours de la zone fondue de l'aluminium.* Note (\*) de M. LUMIR KUČAŘ, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié la répartition du zirconium radioactif  $^{95}\text{Zr}$  dans l'aluminium traité par zone fondue en nacelle de graphite. Le coefficient de partage effectif a été déterminé pour les vitesses de 4 cm/h,  $k_{\text{eff}} = 1,4 \pm 0,2$  et 6 cm/h,  $k_{\text{eff}} = 1,2 \pm 0,1$ . On compare ces valeurs avec le coefficient de partage théorique  $k_0 = 2,5$ , calculé à partir du diagramme binaire aluminium-zirconium.

Dans l'opération de zone fondue, les impuretés qui élèvent le point de fusion du métal de base se concentrent dans la partie du barreau solidifiée en premier. Ces impuretés « inverses » ont un coefficient de partage  $k_0$  supérieur à l'unité. L'étude des diagrammes d'équilibre binaires des divers

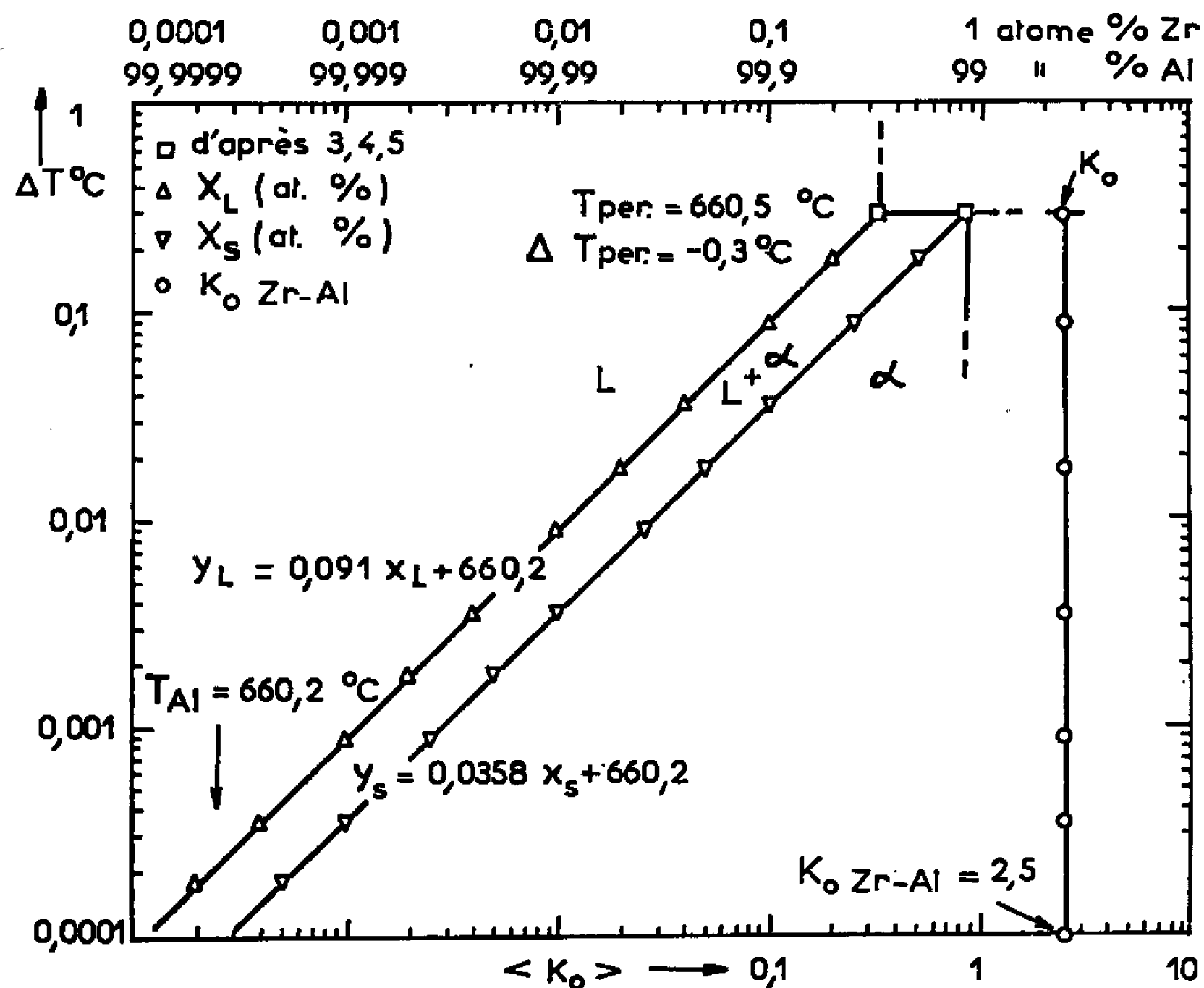


Fig. 1.

éléments dans l'aluminium a montré [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] que les seuls éléments qui ont un coefficient  $k_0 > 1$  sont : Ti, Zr, Hf (colonne 4 A de la classification périodique), V, Nb, Ta (colonne 5 A) et Cr, Mo, W (colonne 6 A).

Pour le système aluminium-zirconium, les données [(<sup>3</sup>) à (<sup>5</sup>)] indiquent l'existence d'un péritectique à la température de 660,5°C. La solubilité maximale de zirconium dans la solution solide  $\alpha$  est 0,28 % en poids (0,084 at. %) et l'intersection de la courbe de liquidus avec le palier péritectique se produit pour 0,11 % de zirconium en poids (0,034 at. %).



TABLEAU I.  
Système Al-Zr.

$X_L$ (at. %).	$X_S$ (at. %).	$k_0 = \frac{X_S}{X_L}$	$\Delta T_D$ (°C).	$\Delta T_{therm}$ (°K).
—	—	$k_0 \text{ limite} = 2,5$	—	—
0,000 1	0,000 25	2,5	0,000 9	0,001
0,001	0,002 5	2,5	0,009 1	0,01
0,01	0,025 2	2,5	0,091	0,1
0,02	0,050 6	2,5	0,18	0,2
0,033	0,084	2,5	0,30	0,33

A partir de ces valeurs, contrôlées par un calcul thermodynamique <sup>(6)</sup>, nous avons établi par une nouvelle méthode <sup>(7)</sup> des équations approchées représentant les courbes de solidus et de liquidus,

$$(1) \quad Y_L = 0,091 X_L + 660,2,$$

$$(2) \quad Y_S = 0,0358 X_S + 660,2.$$

Dans ces relations  $Y$  est la température et  $X$  la concentration en zirconium, en pourcentage atomique. A partir de ces équations on a calculé les valeurs de l'élévation du point de fusion  $\Delta T_D$  et les valeurs de contrôle  $\Delta T_m$  déterminées par la méthode thermodynamique <sup>(6)</sup>, qui sont rassemblées dans le tableau I. On voit que pour le péritectique, on a un excellent accord entre  $\Delta T_D = 0,3^\circ\text{C}$  et  $\Delta T_m = 0,33^\circ\text{K}$ .

A partir des valeurs du tableau I, on a construit un diagramme binaire des alliages dilués aluminium-zirconium dans une nouvelle représentation bilogarithmique (*fig. 1*). Sur la même figure sont également portées, en fonction de  $\Delta T$  les valeurs de  $k_0$  qui sont constantes dans le cas présent. On obtient ainsi le coefficient de partage théorique  $k_0 = 2,5$ .

Afin de déterminer des valeurs expérimentales de  $k$ , on a étudié la répartition du zirconium  $^{90}\text{Zr}$  dans l'aluminium. Les essais ont été réalisés sur un aluminium de double électrolyse AB-000 <sup>(8)</sup> de pureté globale voisine de 99,98 %. Le zirconium a été introduit au moyen d'un alliage mère contenant le traceur  $^{90}\text{Zr}$  (période 65 jours). Sur le barreau, on a mesuré l'activité  $C_0(x)$  du zirconium à chaque centimètre à partir de la « tête », au moyen d'un compteur de Geiger-Müller. L'installation utilisée permet de mesurer l'activité sans découpage du barreau et a été construite spécialement pour ces essais <sup>[(1), (2)]</sup>. Le barreau de 10 mm de diamètre et de 360 mm de longueur a été traité dans une nacelle de graphite sous argon. Un chauffage par résistance de tantale permettait de fondre une zone de 30 mm de long. Après le  $n^{\text{ième}}$  passage de la zone à une vitesse déterminée, on a mesuré la variation de concentration  $C_n(x)$ . Les courbes de concentration après les différents passages,  $C_0(x)$  à  $C_i(x)$ , sont tracées dans la figure 2. Cette représentation montre clairement l'élimination d'un élément à coefficient de partage  $k > 1$ , en sens inverse du déplacement de la zone.



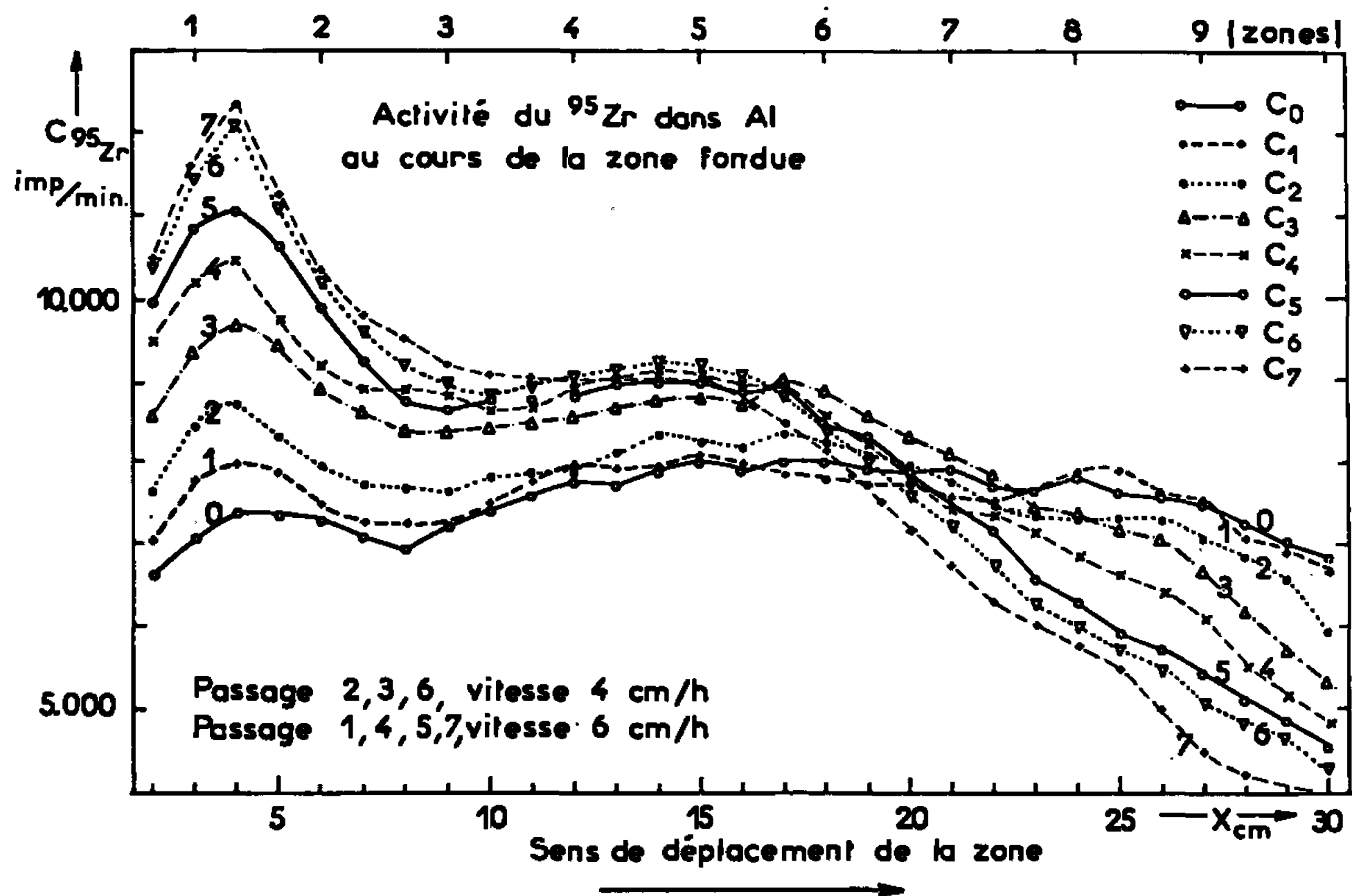


Fig. 2.

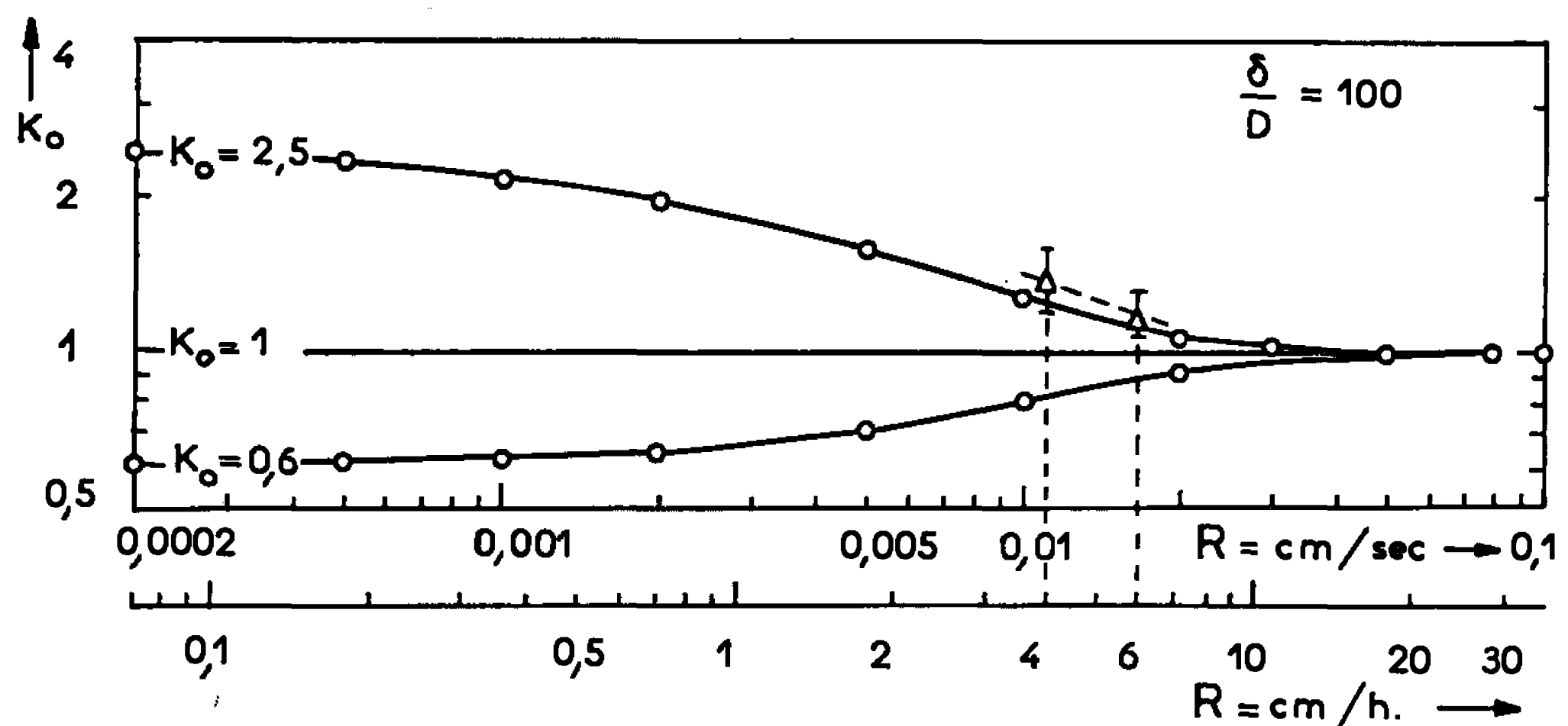


Fig. 3.

A partir de ces profils de concentration, nous avons calculé le coefficient de partage effectif par la méthode de Burris, Stockman et Dillon (<sup>9</sup>),

$$k_{\text{eff}}(x) = \frac{C_n(x) l}{\int_0^{x+l} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx}$$

Le calcul des intégrales a été effectué numériquement par la méthode des trapèzes et contrôlée par une intégration graphique (planimétrie). Une autre détermination de  $k_{\text{eff}}$  a été réalisée graphiquement par la méthode de Vigdorovitch et Ivleva (<sup>10</sup>), déduite de la relation de Pfann (<sup>11</sup>). On a ainsi obtenu les valeurs moyennes de  $k_{\text{eff}}$  pour  $^{95}\text{Zr}$  dans l'aluminium :

— pour la vitesse  $R = 4 \text{ cm/h}$  :

$$k_{\text{eff}} = 1,4 \pm 0,2;$$



— pour la vitesse  $R = 6 \text{ cm/h}$  :

$$k_{\text{eff}} = 1,2 \pm 0,1.$$

A partir de la relation entre  $k_0$  et  $k_{\text{eff}}$  de Burton, Prim et Slichter <sup>(12)</sup>, nous avons calculé une abaque dont une section pour  $k_0 = 2,5$ ,  $k_0 = 1$  et  $k_0 = 0,6$  est donnée dans la figure 3, avec  $\hat{c}/D = 100$ . On voit sur cette figure que les valeurs de  $k_{\text{eff}}$  déterminées expérimentalement sont en bon accord avec la valeur théorique du coefficient de partage  $k_0 = 2,5$ .

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(1) L. KUCHAR, *Thèse (Vysoká škola báňská, Ostrava, Tchécoslovaquie, juin 1960)*.

(2) L. KUCHAR, *Bergakademie*, 14, n° 9, 1962, p. 622.

(3) M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New-York, 1958.

(4) H. W. L. PHILLIPS, *Annotated Equilibrium Diagrams of some aluminium Alloy Systems*, The Institut of Metals, London, 1959.

(5) W. L. FINK et L. A. WILLEY, *Trans. A. I. M. E.*, 133, 1939, p. 69.

(6) A. HAYES et J. CHIPMAN, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 85.

(7) L. KUCHAR, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 395.

(8) L. KUCHAR, *Sbornik ved praci V. S. B. Ostrava*, 9, n° 3, 1963, p. 347.

(9) L. BURRIS, C. M. STOCKMAN et J. C. DILLON, *J. Metals*, 7, 1955, p. 1917.

(10) V. N. VIGDOROVICH et V. S. IVLEVA, *J. Akad. Nauk S. S. S. R. O. T. N. Metal i topl.*, n° 6, 1960, p. 51.

(11) W. G. PFANN, *Zone Melting*, J. Wiley, New-York-London, 1958.

(12) J. A. BURTON, R. C. PRIM et W. P. SLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 21, n° 11, 1953, p. 1987.

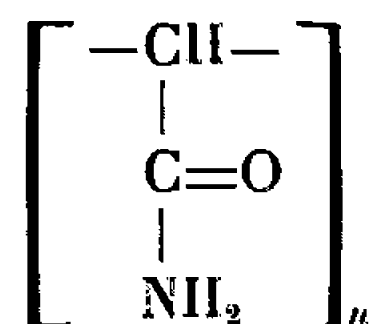
(École Supérieure des Mines,  
31, Tr. Osvoboditelu, Ostrava 1, Tchécoslovaquie  
et Centre d'Études de Chimie métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation des polyméthylène-amides*. Note (\*) de M. JEAN-MARIE RIVOALEN, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyméthylène-amides ne sont pas accessibles par ammoniolyse directe des polyesters correspondants. L'action de l'amidure complexe de lithium et d'aluminium permet de les obtenir avec un rendement topochimique de 85 %.

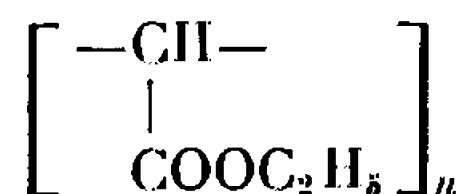
Les polyméthylène-amides de formule générale



ne semblent pas avoir fait, jusqu'ici, l'objet de recherches, tant sur leurs préparations que sur leurs propriétés.

L'accumulation des fonctions amides primaires est ici poussée au maximum dans la macromolécule, à la différence des polyacrylamides dans lesquels les groupements fonctionnels peuvent être séparés par un ou deux groupements méthyléniques dans la chaîne principale. Par hydrolyse, ces corps pourraient conduire à un polymère linéaire intéressant par ses propriétés de polyélectrolyte, car il serait porteur d'un nombre maximal de groupements substituants carboxyliques.

Aucune méthode expérimentale n'étant décrite à notre connaissance, nous avons cherché à obtenir de telles macromolécules par action directe de l'ammoniac, de l'ammoniaque, puis de l'amidure complexe de lithium et d'aluminium, selon la méthode décrite par Petit et Poisson (1), sur les fonctions esters latérales portées par les polyméthylénecarboxylates d'éthyle de formule générale



Ce polyester a été préparé suivant une méthode déjà décrite [(2) à (5)].

L'ammoniac est sans action sur le polyester comme le montrent les deux essais suivants :

5 g de polyester dissous dans 500 ml d'alcool absolu, sont traités à l'ébullition du solvant par un courant d'ammoniac pendant 2 h.

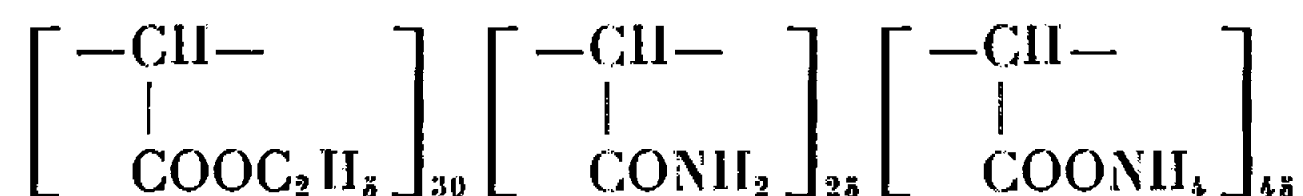
5 g de polyester dissous dans 250 ml d'alcool absolu sont traités à l'autoclave, par l'ammoniac sous une pression initiale de 6,5 kg/cm<sup>2</sup> pendant 8 h à 130°.



Après réaction, le polymère a été dans chaque cas purifié par solubilisations et précipitations successives dans le benzène et le pentane, puis séché. Il se présente sous la forme d'une poudre légèrement jaune dans le premier cas, brune dans le second cas, mais dont les propriétés sont identiques à celles du polyester de départ. En particulier, l'analyse élémentaire prouve l'absence d'azote dans la molécule.

L'ammoniac présente une action plus intéressante, permettant de préparer un polymère dont la teneur en azote atteint 12,74 %.

8 g de polyester en solution dans 50 ml de diméthylformamide sont traités par 30 g d'ammoniaque à 25°, pendant 19 h à 100°, en tube scellé et sous atmosphère d'azote. En fin de réaction, le polymère obtenu est purifié par solubilisations et purifications successives dans l'eau et l'acétone, puis séché. Il se présente sous forme d'une poudre d'un blanc à peine jaunâtre. Il semble correspondre à un copolymère statistique de formule générale



En effet, l'étude de son spectre d'absorption infrarouge révèle l'existence de bandes à 3 400, 3 180 et 1 700  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à des groupements amides à 1 590 et 1 400  $\text{cm}^{-1}$ , attribuables à des groupements carboxylates d'ammonium et à 1 740  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à des groupements esters.

L'analyse élémentaire du polymère obtenu est proche de celle calculée par le copolymère proposé :

	C %.	H %.	N %.
Trouvé.....	( 42,23	5,79	12,84
	42,51	6,16	12,64
Calculé.....	42,27	6,50	13,27

La présence de groupements carboxylates d'ammonium est confirmée par un essai positif au réactif de Nessler et par la mesure d'un indice d'acide de 310 pour un indice calculé de 340.

L'action de l'amidure complexe de lithium et d'aluminium est la seule intéressante, puisqu'elle seule permet une substitution simple de groupements amides aux groupements esters.

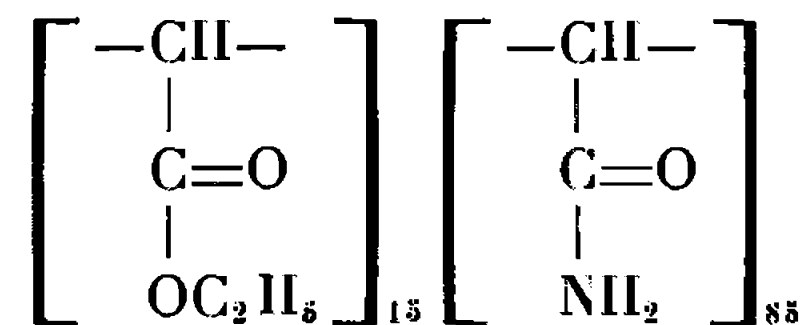
15 g de polyester en solution dans 50 ml de tétrahydrofurane sont introduits progressivement dans une suspension, préalablement préparée par barbotage d'ammoniac dans une solution d'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofurane, d'amidure complexe de lithium et d'aluminium dans 1 l de tétrahydrofurane. Après 12 h d'ébullition l'ensemble est hydrolysé exactement à neutralité par de l'acide sulfurique 2N. Les solvants sont éliminés par distillation sous vide. La masse est reprise par l'alcool absolu et reprécipitée par le benzène.



Le polymère obtenu est une poudre brune dont la composition se rapproche de celle des polyméthylène-amides sans toutefois l'atteindre

	C %.	H %.	N %.
Trouvé.....	45,36	6,60	20,77
	45,36	6,63	20,52
Calculé pour $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}- \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$ ...	42,10	5,26	24,56

Il semble que le composé obtenu soit un copolymère statistique de formule générale



pour lequel on peut calculer une composition centésimale de

$$\text{C} = 44,98 \%, \quad \text{H} = 5,62 \%, \quad \text{N} = 19,39 \%.$$

L'étude du spectre d'absorption révèle l'apparition de groupements amides par des bandes d'absorption à 3 480, 3 180, 1 680 et 1 410  $\text{cm}^{-1}$ . Il demeure une bande d'absorption à 1 740  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements esters. Le réactif de Nessler a donné un essai négatif, révélant l'absence de groupements carboxylates d'ammonium.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) J. PETIT et R. POISSON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1628.

(<sup>2</sup>) H. B. DYKSTRA, U. S. Patent, n° 1.945.307, 1934.

(<sup>3</sup>) H. STARKWEATHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1870.

(<sup>4</sup>) W. A. HOLMES-WALKER et K. E. WEALE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2295.

(<sup>5</sup>) J. M. RIVOALEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6425.

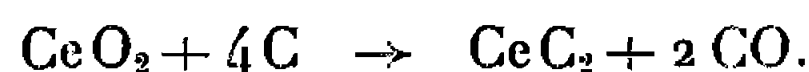
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,  
rue Henry Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de phases nouvelles au cours de la réduction de l'oxyde de cérium par le carbone.* Note (\*) de M. FRANÇOIS LEPRINCE-RINGUET, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de la réduction de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  par le carbone, deux phases oxycarbures ont été mises en évidence; l'une de formule  $\text{CeOC}$  stable à haute température; l'autre, plus riche en carbone, stable au-dessous de  $1200^\circ\text{C}$ . Comme le carbure  $\text{CeC}_2$ , ces deux oxycarbures sont hydrolysables.

L'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  est attaqué par le carbone à haute température. Si la quantité de carbone est suffisante, la réaction conduit à l'élimination totale de l'oxygène sous forme d'oxyde de carbone et à la formation du dicarbure  $\text{CeC}_2$  suivant la réaction [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] :



L'existence des carbures cubiques  $\text{CeC}$  et  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  a également été signalée (<sup>3</sup>).

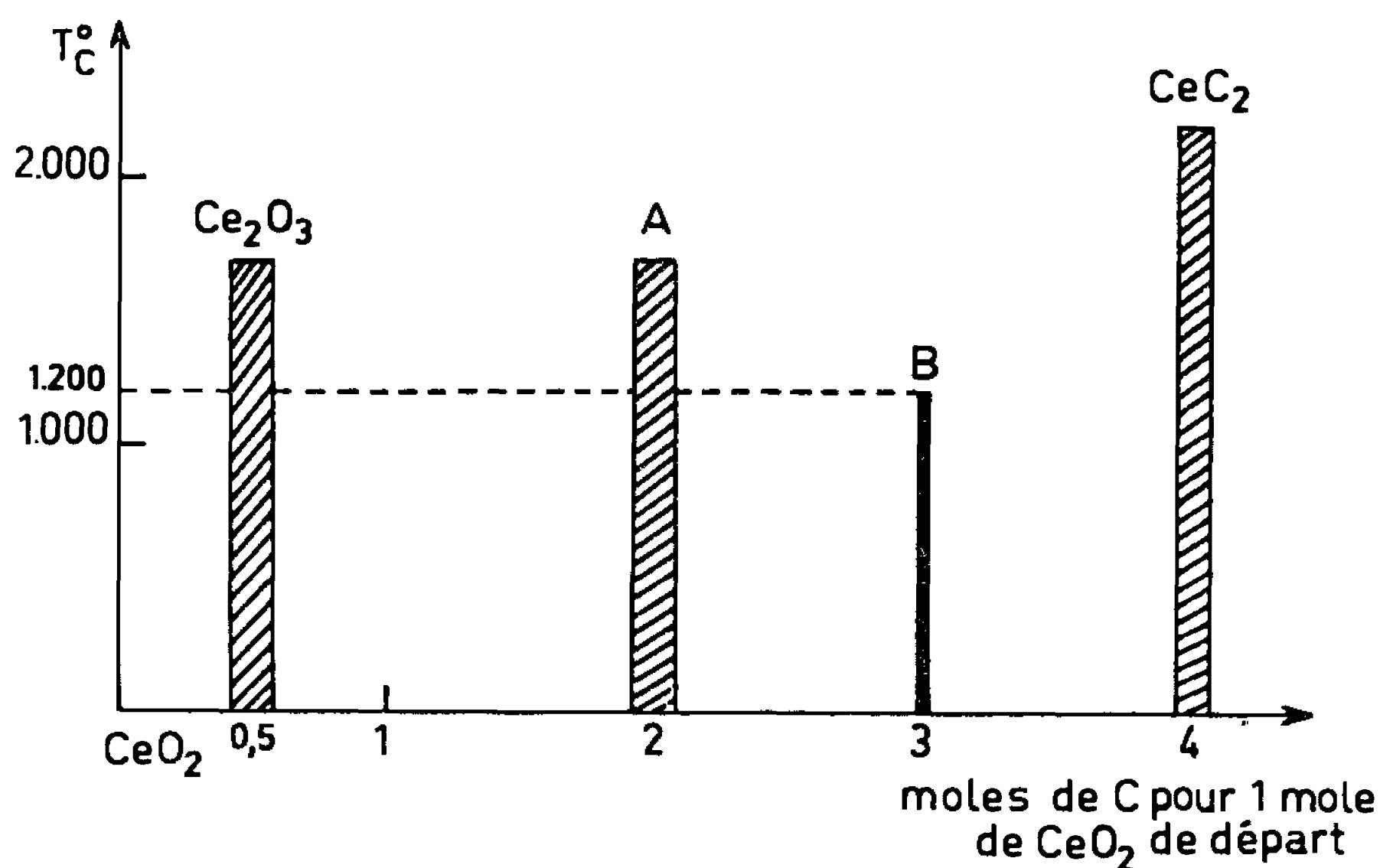


Fig. 1. — Phases obtenues à différentes températures au cours de la réduction de l'oxyde  $\text{CeO}_2$  par le carbone en fonction de la teneur en carbone de départ.

Nos expériences montrent qu'en présence de quantités insuffisantes de carbone, la réduction est progressive et conduit à la formation de phases nouvelles.

Les produits de départ utilisés sont l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  cubique à faces centrées ( $a = 5,41 \text{ \AA}$ ) et le carbone amorphe. Le mélange des poudres est comprimé en forme de cube. La réaction est effectuée sous atmosphère



d'argon par chauffage au four à image aux environs de  $2\,000^{\circ}\text{C}$ . Après réaction, le produit obtenu est immédiatement transporté en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

L'étude à plus basse température de la stabilité des phases formées a été réalisée par chauffage, soit en ampoule de silice scellée sous vide jusqu'à  $1\,100^{\circ}\text{C}$ , soit au four haute fréquence en atmosphère d'argon au-dessus de cette température. Dans ce cas, le suscepteur utilisé est un cylindre de zirconium qui assure en même temps une excellente purification de l'argon par fixation de l'azote et de l'oxygène.

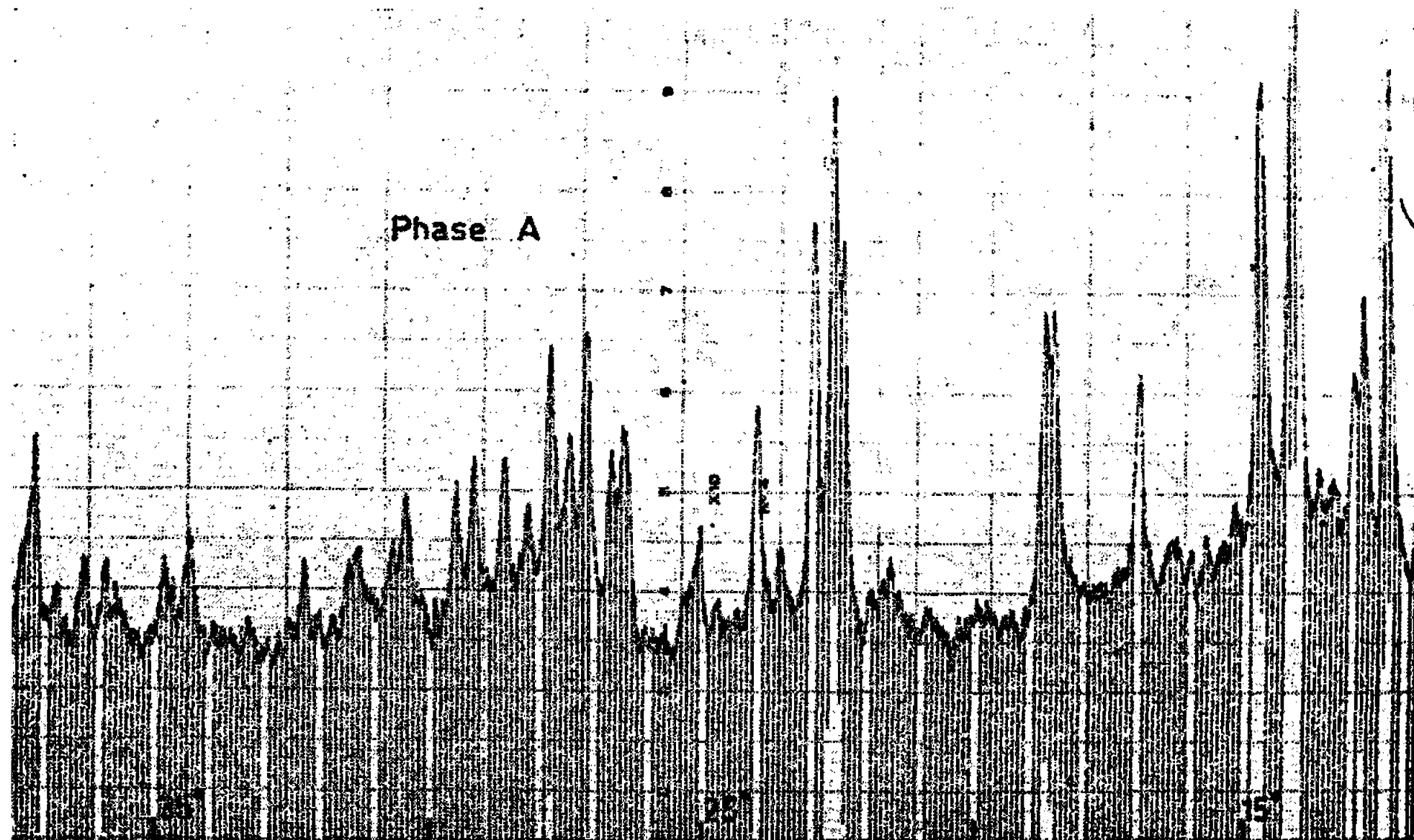


Fig. 2. — Diagramme de rayons X de la phase A.  
(Rayonnement monochromatique  $\lambda \text{K}_\alpha \text{Cu}$ .)

L'analyse radiocristallographique est effectuée en chambre sous vide.

A mesure que la teneur en carbone des échantillons augmente, on observe au cours des différents traitements thermiques l'apparition des phases suivantes (*fig. 1*) :

- a. L'oxyde  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  hexagonal de paramètres  $a = 3,90 \text{ \AA}$  et  $c = 6,06 \text{ \AA}$ .
- b. Une phase A de couleur brune.
- c. Une phase B de couleur grise.
- d. Le dicarbure  $\text{CeC}_2$  quadratique de paramètres  $a = 3,88 \text{ \AA}$  et  $c = 6,48 \text{ \AA}$ .

En aucun cas nous n'observons la formation des carbures  $\text{CeC}$  et  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ .

La phase A a pu être obtenue pure par chauffage à haute température d'un mélange  $\text{CeO}_2 + 2\text{C}$  (*fig. 2*). Les dosages de carbone effectués confirment que sa formule est de type  $\text{CeOC}$ . Elle présente un domaine



d'homogénéité de faible étendue. Cette phase est stable à haute température jusqu'à la fusion.

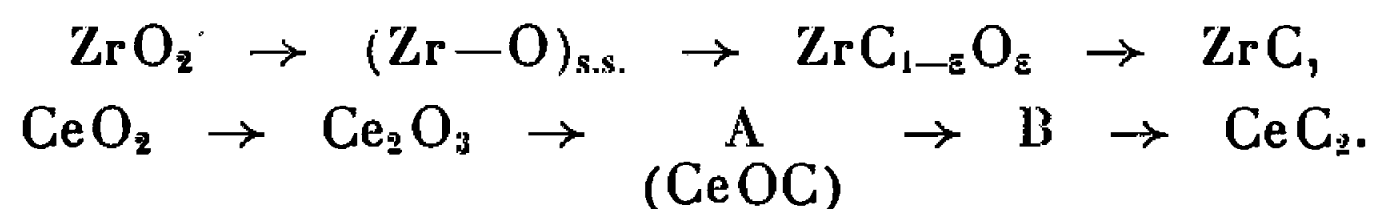
La phase B existe seulement à basse température mais nous n'avons pu l'obtenir à l'état pur. Elle se décompose au-dessus de 1200°C en donnant naissance à un mélange de phase A et de carbure  $\text{CeC}_2$ . Elle est régénérée par chauffage à 1000°C du mélange ( $\text{A} + \text{CeC}_2$ ). Elle apparaît donc plus riche en carbone que la phase A.

Ces deux phases nouvelles semblent pouvoir être considérées comme des oxycarbures de cérium.

Ces oxycarbures et le carbure  $\text{CeC}_2$  se décomposent très rapidement à l'air par hydrolyse en donnant naissance à l'oxyde  $\text{CeO}_2$  amorphe et à des hydrocarbures gazeux. Toute leur étude doit être effectuée en atmosphère rigoureusement sèche.

On peut comparer ces résultats à ceux obtenus au cours de la réduction de l'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  par le carbone <sup>(1)</sup>.

Les différentes étapes de la réduction sont les suivantes :



Dans le premier cas la phase mixte zirconium-oxygène-carbone est une simple solution solide dérivée du carbure  $\text{ZrC}$  cubique.

Dans le second cas les phases mixtes cérium-oxygène-carbone sont des phases nouvelles totalement différentes du point de vue cristallographique du carbure  $\text{CeC}_2$ .

(\*) Séance du 2 mai 1966.

<sup>(1)</sup> H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 122, 1896, p. 537; 123, 1896, p. 148; 124, 1897, p. 1233.

<sup>(2)</sup> M. VON STACKELBERG, *Z. Physik Chem.*, 9, 1930, p. 437-475.

<sup>(3)</sup> O. H. KRIKORIAN, *U. S. At. En. Comm.*, Publ. U. C. R. L. 2888, 1955, p. 30-31.

<sup>(4)</sup> F. LEPRINCE-RINGUET, A. M. LEJUS et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 221.

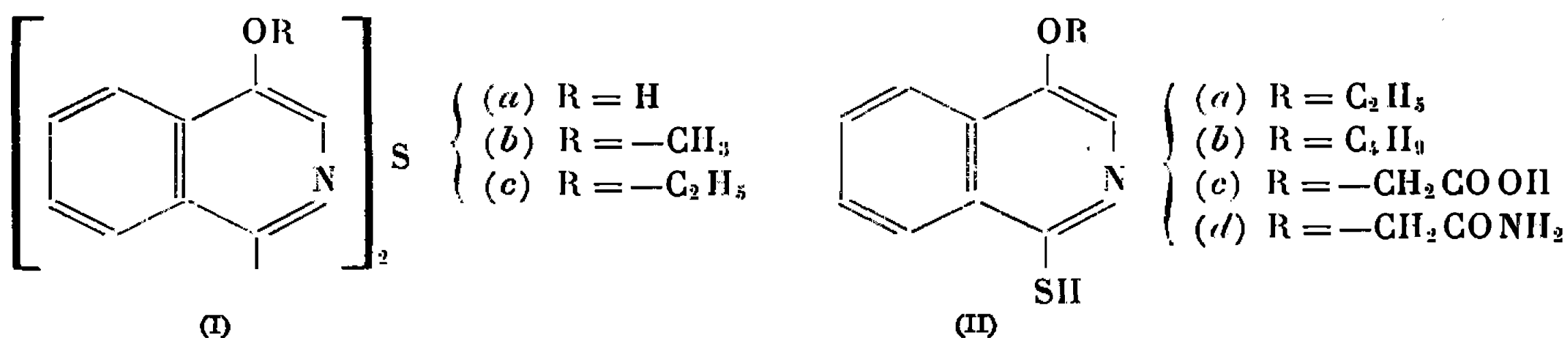
(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Mercapto-1 alcoyloxy-4 et dialcoyloxy-1.4 isoquinoléines*. Note (\*) de M. MARCEL PESSON et M<sup>me</sup> DENISE RICHER, présentée par M. Jacques Tréfouel.

L'action de la thiourée sur les chloro-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines conduit principalement à des sulfures de bis-(alcoyloxy-4 isoquinoléyl-1). Les mercapto-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines sont aisément obtenues par action, à température ordinaire, d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré dans la pyridine sur les dérivés halogénés correspondants. Étude de la préparation des dialcoyloxy-1.4 isoquinoléines par action des alcoolates alcalins sur les chloro-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines.

Nous avons montré précédemment <sup>(1)</sup> que l'action de la thiourée sur la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine, à reflux dans l'alcool, fournit un produit F 258°, dont l'analyse paraît en bon accord avec la structure d'un sulfure de bis-(hydroxy-4 isoquinoléyl-1) (I a). Par alcoylation de son sel disodique au moyen du bromure d'éthyle, ce diphenol conduit à un dérivé diéthoxylé (I c), F 146° <sup>(2)</sup> (alcool) (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, calculé %, C 70,20; H 5,36; N 7,44; S 8,50; trouvé %, C 70,33; H 5,37; N 7,22; S 8,43). Dans le but de préciser la nature de ces substances, nous avons étudié la préparation et les propriétés de quelques mercapto-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines.



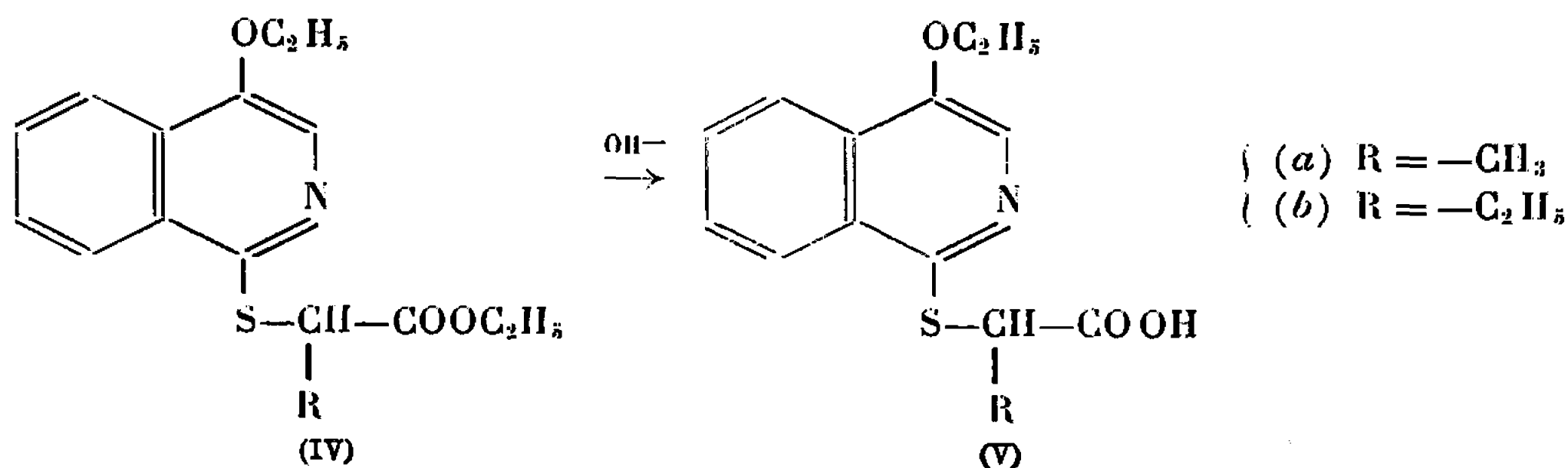
Les chloro-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines et la thiourée, à reflux dans l'alcool, donnent comme produits principaux les sulfures de bis-(alcoyloxy-4 isoquinoléyl-1); selon la nature du radical R du groupe alcoyloxy, il peut également se former, en petite quantité, des sels d'isothiuronium dont l'hydrolyse alcaline conduit aux mercapto-1 isoquinoléines (II). Ainsi, la chloro-1 méthoxy-4 isoquinoléine fournit essentiellement le sulfure de bis-(méthoxy-4 isoquinoléyl-1) (I b), F 205-206° (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, calculé %, C 68,96; H 4,63; N 8,04; S 9,18; trouvé %, C 69,44; H 4,84; N 8,26; S 9,05); le produit brut de la réaction de la chloro-1 éthoxy-4 isoquinoléine (III) et de la thiourée, traité par NaOH 2N laisse un insoluble : le sulfure de bis-(éthoxy-4 isoquinoléyl-1) (I c), F 146° (trouvé %, C 70,19; H 5,31; N 7,48; S 8,50); l'acidification de la solution alcaline fournit, avec un faible rendement, la mercapto-1 éthoxy-4 isoquinoléine (II a), F 200° (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NOS, calculé %, C 64,38; H 5,40; N 6,83; S 15,59; trouvé %, C 64,10; H 5,22; N 6,65; S 16,07). (II a) a pu être obtenu (Rdt 80 %) par action d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré dans la pyridine sur la chloro-1 éthoxy-4 isoquinoléine, à température ordinaire.



(1 *c*) est obtenu par chauffage à reflux (6 h), de proportions équimoléculaires de (II *a*) et (III), en solution dans la pyridine : le produit, F 146° (Rdt 40 %) est identique à celui formé lors des opérations précédentes. Des essais de condensation du sel de sodium de (II *a*) avec (III), à reflux dans l'alcool ou dans le diméthylsulfoxyde (D. M. S. O.) à 100° ont échoué : dans le premier cas, la réaction n'a pratiquement pas lieu, dans le second, elle conduit à des mélanges de produits complexes.

L'action de l'hydrogène sulfuré en solution pyridinique sur les chloro-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines nous a permis de préparer, à partir des dérivés halogénés correspondants : la mercapto-1 butoxy-4 isoquinoléine (II *b*) (Rdt 63 %), F 163° (alcool) ( $C_{13}H_{13}NOS$ , calculé %, C 66,93; H 6,48; N 6,01; S 13,72; trouvé %, C 67,20; H 6,70; N 6,14; S 13,62); l'acide (mercapto-1 isoquinoléyloxy-4) acétique (II *c*) qui, recristallisé dans la méthyl-éthyl-cétone retient une demi-molécule de solvant, F (désolvaté à 110°/10 mm) 245° ( $C_{11}H_9NO_2S$ , calculé %, C 56,17; H 3,86; N 5,96; S 13,60; trouvé %, C 56,45; H 4,05; N 5,71; S 13,45); le mercapto-1 isoquinoléyloxy-4 acétamide (II *d*), F 279° ( $C_{11}H_{10}N_2O_2S$ , calculé %, C 56,41; H 4,30; N 11,96; S 13,66; trouvé %, C 56,80; H 4,64; N 12,13; S 13,44). La fonction mercapto des composés (II) est assez stable vis-à-vis des agents d'hydrolyse : (II *a*) reste inchangé par chauffage à reflux avec HCl concentré; dans les mêmes conditions, l'acide monochloro-acétique, en solution aqueuse, conduit à la carboxyméthylmercapto-1 éthoxy-4 isoquinoléine, F 138° ( $C_{13}H_{13}NO_3S$ , calculé %, C 59,31; H 4,98; N 5,32; S 12,15; trouvé %, C 59,29; H 5,08; N 5,09; S 12,03), elle-même, résistante à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique aqueux.

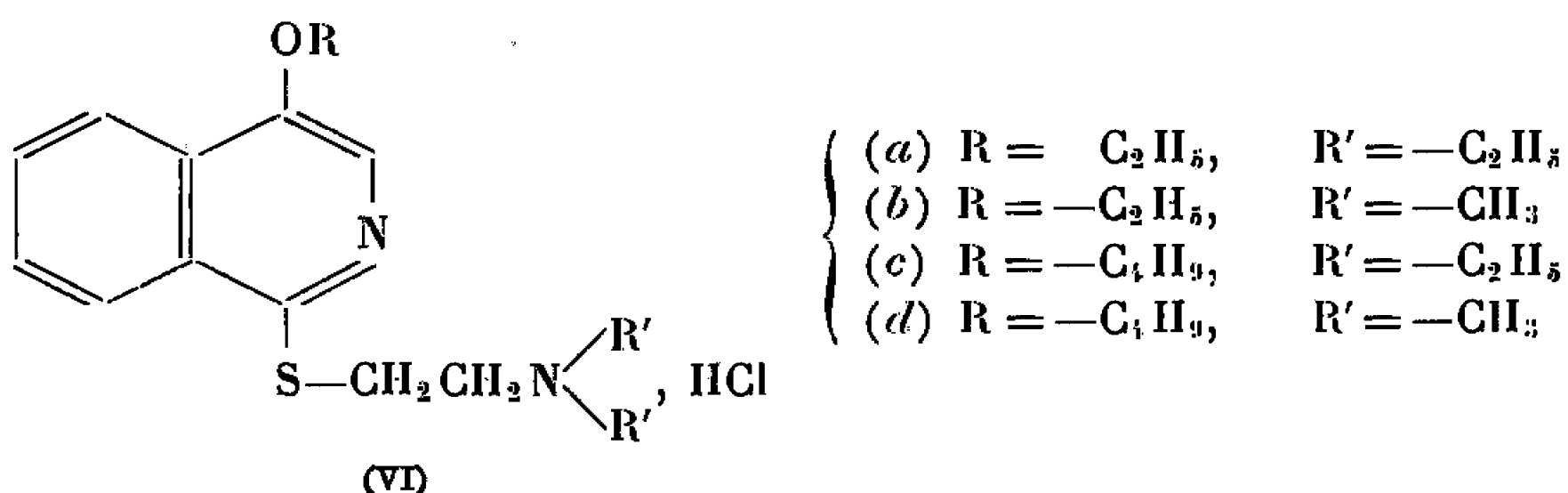
Les composés (II) sont facilement alcoylables au soufre : la mercapto-1 éthoxy-4 isoquinoléine, en milieu aqueux alcalin, par action du sulfate de méthyle fournit la méthylmercapto-1 éthoxy-4 isoquinoléine, F 55° ( $C_{12}H_{13}NOS$ , calculé %, C 65,74; H 5,98; N 6,39; trouvé %, C 65,65; H 6,10; N 6,38); en solution acétonique, à reflux, en présence d'un carbonate alcalin, les esters  $\alpha$  halogénés conduisent aux esters (IV) dont la saponification permet la préparation des acides (V). Nous avons ainsi obtenu : l'acide  $\alpha$  (éthoxy-4 isoquinoléyl-1) mercaptopropionique (V *a*), F 143° ( $C_{14}H_{15}NO_3S$ , calculé %, C 60,64; H 5,45; N 5,05; trouvé %, C 61,00;





H 5,60; N 4,85) et l'acide  $\alpha$  - (éthoxy - 4 isoquinoléyl - 1) mercapto-butyrrique (V b), F 135° ( $C_{15}H_{17}NO_3S$ , calculé %, C 61,85; H 5,88; N 4,81; S 10,98; trouvé %, C 62,50; H 5,93; N 4,68; S 11,11).

En solution acétonique, par chauffage à reflux avec les chloro-1 dialcoyl-amino-2 éthanes en proportions équimoléculaires, les mercepto-1 alcoyl-oxy-4 isoquinoléines conduisent aux chlorhydrates des  $\beta$ -dialcoylamino-éthyl mercapto-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines (VI) : chlorhydrate de  $\beta$ -di-éthylaminoéthylmercapto-1 éthoxy-4 isoquinoléine (VI a), F 190° (décompo-sition) ( $C_{17}H_{24}N_2OS$ , HCl, calculé %, C 59,91; H 7,39; N 8,22; S 9,38; trouvé %, C 59,92; H 7,10; N 8,10; S 9,45); chlorhydrate de  $\beta$ -diméthyl-aminoéthylmercapto-1 éthoxy-4 isoquinoléine, (VI b), F 196° (décompo-sition) ( $C_{15}H_{20}N_2OS$ , HCl, calculé %, C 57,59; H 6,77; N 8,96; Cl 11,33; trouvé %, C 57,65; H 7,20; N 8,85; Cl 11,44); chlorhydrate de  $\beta$ -diéthyl-aminoéthylmercapto-1 butoxy-4 isoquinoléine (VI c), F 128° (décompo-sition) ( $C_{19}H_{28}N_2OS$ , HCl, calculé %, C 61,85; H 7,92; N 7,56; Cl 10,40; trouvé %, C 61,69; H 7,92; N 7,62; Cl 10,52); chlorhydrate de  $\beta$ -diméthyl-aminoéthylmercapto-1 butoxy-4 isoquinoléine (VI d), F 138° (décompo-sition), hygroscopique ( $C_{17}H_{24}N_2OS$ , HCl, calculé %, Cl 9,61; trouvé %, Cl 9,55).



Les dérivés (VI b) et (VI d) ont des propriétés anesthésiques locales, mises en évidence, par la méthode de Régnier, sur la cornée du lapin. Les composés (VI a) et (VI c) sont moins actifs. L'action irritante de ces corps leur enlève tout intérêt thérapeutique.

Au cours de ce travail, nous avons également étudié l'action des alcoolates alcalins sur quelques chloro-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines. Ici encore, la faible mobilité de l'atome de chlore, due vraisemblablement au groupement alcoyloxy-4 donneur d'électrons, gêne les réactions et rend parfois délicat l'isolement des produits. S'il est possible, par chauffage à reflux de la chloro-1 éthoxy-4 isoquinoléine avec un excès d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium, d'obtenir assez aisément la diéthoxy-1.4 isoquinoléine (VII), F 56° ( $C_{13}H_{13}NO_2$ , calculé %, C 71,86; H 6,96; N 6,45; trouvé %, C 71,90; H 7,20; N 6,67), la préparation de la diméthoxy-1.4 isoquinoléine est plus difficile : en milieu méthanolique ou toluénique, même après reflux prolongé (20 h), la chloro-1 méthoxy-4 isoquinoléine (1 mol) ne réagit qu'incomplètement avec un excès de méthylate de sodium (5-10 mol).



Par contre, à 130°, dans le D. M. S. O., l'action est pratiquement complète en 3 h (taux de transformation déterminé par dosage des ions  $\text{Cl}^-$  apparus au cours de la réaction : 95 %). On isole alors sans difficulté la diméthoxy-1.4 isoquinoléine (VIII), F 55° ( $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , calculé %, C 69,82; H 5,86; N 7,40;  $\text{CH}_3\text{O}$  32,80; trouvé %, C 69,99; H 6,04; N 7,32;  $\text{CH}_3\text{O}$  33,10). Ces résultats constituent un nouvel exemple de l'intérêt du D. M. S. O. comme solvant pour certaines réactions nucléophiles.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) M. M. PESSON et M<sup>me</sup> D. RICHER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1339.

(<sup>2</sup>) Les points de fusion sont déterminés au bloc Kofier.

(Laboratoire Roger Bellon,  
159, avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine, Hauts-de-Seine.)

---







## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'établissement d'une systématique de susceptibilités diamagnétiques de liaison dans la chimie du phosphore.*  
Note (\*) de MM. PAUL PASCAL, Membre de l'Académie, DANIEL VOIGT, M<sup>me</sup> MARIE-CLAIRE LABARRE et M. LOUIS FOURNÈS.

On a mesuré les susceptibilités magnétiques d'une vingtaine de composés PXYZ (X, Y, Z = R, OR, SR, Cl). On a calculé l'aimantation des liaisons P—C, P—O, P—S et P—Cl à partir des résultats obtenus pour les molécules symétriques PX<sub>3</sub>. On a vérifié que ces modules étaient encore valables dans le cas des molécules asymétriques PXYZ.

Parallèlement au travail déjà effectué par deux d'entre nous en effet Faraday [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], nous nous sommes proposé de faire une étude magnétique détaillée des composés aliphatiques du phosphore tricoordonné dans le but d'établir une systématique d'aimantations de liaison dans la chimie de cet élément.

Nous nous sommes intéressés aux molécules du type P(XYZ) dans lesquelles X, Y et Z sont des ligands de nature aussi différente que possible (SR, R, Cl, OR).

Cette Note fait état des résultats que nous avons obtenus au cours de l'étude d'une vingtaine de ces composés. Leur mode de préparation et leurs constantes physiques essentielles ont fait l'objet de publications antérieures [(<sup>3</sup>) à (<sup>5</sup>)]. Les dérivés aliphatiques du phosphore tricoordonné sont pour la plupart très oxydables, aussi l'ensemble des opérations a été effectué en atmosphère contrôlée (azote sec exempt d'oxygène) et nous avons vérifié, avant et après chaque mesure, que le spectre infrarouge de l'échantillon étudié ne comportait pas la bande d'absorption  $\nu(\text{P.O})$  située vers 1200-1300 cm<sup>-1</sup> dont la présence aurait indiqué une oxydation accidentelle du produit.

Les mesures de diamagnétisme ont été faites avec un dispositif déjà décrit (<sup>6</sup>) : l'eau a été choisie comme substance de référence ( $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -0,720 \cdot 10^{-6}$  U. C. G. S.). La précision des mesures est de l'ordre de 1 %.

On trouvera dans le tableau I, en regard de chaque composé, les susceptibilités spécifique et moléculaire ainsi mesurées. Figure également dans la quatrième colonne de ce même tableau la contribution  $\chi(-\text{CH}_2)$  d'un maillon méthylène déterminée par comparaison directe des susceptibilités moléculaires d'esters homologues; la valeur moyenne  $-11,4 \cdot 10^{-6}$  s'identifie à celle qui est la plus généralement adoptée (<sup>7</sup>). Nous avons



également rapporté dans ce tableau les quelques déterminations antérieures à ce travail relevées dans la littérature.

La décomposition des susceptibilités moléculaires ainsi obtenues en aimantations de liaison peut alors être conduite en utilisant la méthode et le symbolisme que nous avons adoptés pour l'établissement d'une systématique de rotations magnétiques de liaison  $[(^8), (^1), (^2)]$  : l'aiman-

TABLEAU I.

Composé.	$d_4^{20}$ .	$\chi$ .	$(\chi_M)_{\text{exp}}$ .	$\chi(-\text{CH}_2)$ .	$(\chi_M)_{\text{lit}}$ .	Référence
<i>du type PR<sub>3</sub> :</i>						
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	0,806 5	—0,762	—122,1	—11,2	—	—
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	0,816 5	—0,770	—155,8	—11,5	—	—
R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .....	0,820 8	—0,779	—190,5	—11,3	—	—
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	0,824 3	—0,784	—224,5	—	—	—
<i>du type P (SR)<sub>3</sub> :</i>						
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	1,104 9	—0,655	—141,7	—11,5	—	—
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	1,049 0	—0,687	—176,2	—11,3	—	—
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	1,012 5	—0,704	—210,0	—11,6	—	—
R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .....	0,987 4	—0,720	—245,1	—	—	—
<i>du type P (OR)<sub>3</sub> :</i>						
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	0,960 1	—0,619	—102,8	{ —11,4	—102,2	(9)
					—105	(10)
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	0,916 4	—0,686	—171,7	{ —11,4	—169,7	(9)
					—170,8	(11)
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	0,897 1	—0,718	—240,3	—	—	—
<i>du type PR<sub>2</sub>(OR) :</i>						
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	0,847 2	—0,715	—158,0	—11,5	—	—
R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .....	0,848 9	—0,730	—192,5	—11,4	—	—
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	0,849 0	—0,741	—226,9	—	—	—
<i>du type P (OR)<sub>2</sub>Cl :</i>						
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	1,070 3	—0,580	— 90,8	—11,3	— 89,2	(9)
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	1,010 6	—0,641	—136,2	—	—134,6	(9)
<i>du type P (OR) Cl<sub>2</sub> :</i>						
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	1,220 8	—0,552	— 88,8	—11,7	—	—
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	1,179 0	—0,574	—100,5	—11,9	—	—
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	1,118 3	—0,608	—123,5	—	—	—
PCl <sub>3</sub> .....	1,574 0	—0,454	— 63,5	—	— 63,4	(10)
					— 63,1	(11)
MOYENNE.....				—11,4		



tation propre de chacune des liaisons  $\sigma$  (P—C), (P—O), (P—S) et (P—Cl) sera représentée par  $\chi'(P/5-C/4)$ ,  $\chi(P/5-O/2)$ ,  $\chi(P/5-S/2)$  et  $\chi(P/5-Cl/1)$ .

Ainsi, avec ces notations, la susceptibilité moléculaire d'une trialkoylphosphine  $PR_3$  s'écrira

$$\chi_M(PR_3) = 3\chi(P/5-C/4) + 3\chi(R) + 2\chi(e)_P,$$

$2\chi(e)_P$  étant l'aimantation due au doublet libre 3s d'un atome  $P^{III}$ . Nous supposons que cette quantité demeure sensiblement constante, quel que soit l'environnement de l'atome de phosphore.

Cette hypothèse, en attendant sa vérification expérimentale, est étayée par les deux résultats suivants :

— dans le domaine de la réfraction moléculaire, Tolkmith <sup>(12)</sup> a pu montrer que  $2R(e)_P$  demeure bien constant dans les composés que nous avons examinés;

— une étude antérieure de l'état réel des liaisons  $\sigma$  des molécules  $P(XYZ)$  <sup>(13)</sup> nous a permis de constater que l'électronégativité effective de l'atome de phosphore varie peu (de 2,10 à 2,38) avec la nature de ligands X, Y et Z.

On peut donc considérer que le doublet 3s est retenu par l'atome de phosphore d'une manière sensiblement identique dans les composés du type  $P(XYZ)$  et que sa mobilité, donc son aimantation propre, peuvent être considérées comme pratiquement constantes.

Le tableau II rassemble les éléments du calcul des aimantations des liaisons  $\sigma$  issues du phosphore dans les molécules symétriques  $PX_3$ .

TABLEAU II.

Composé.	$\chi_M \cdot 10^6$ .	$\Sigma \chi_L$ .	$\chi(P/5-X) + 2/3 \chi(e)_P$ .
<i>du type <math>PR_3</math> :</i>			
R = $C_3H_7$ .....	—122,0	—106,7	— 5,1
R = $C_4H_9$ .....	—155,8	—140,9	— 5,0
R = $C_6H_{13}$ .....	—224,5	—209,3	— 5,1
MOYENNE $\chi(P/5-C/4) + 2/3 \chi(e)_P$ .....		—5,1. $10^{-6}$	
<i>du type <math>P(OR)_3</math> :</i>			
R = $C_2H_5$ .....	—102,8	— 84,8	— 6,0
R = $C_4H_9$ .....	—171,7	—153,2	— 6,2
R = $C_6H_{13}$ .....	—240,3	—221,5	— 6,2
MOYENNE $\chi(P/5-O/2) + 2/3 \chi(e)_P$ .....		—6,1. $10^{-6}$	
<i>du type <math>P(SR)_3</math> :</i>			
R = $C_2H_5$ .....	—140,3	—103,1	—12,9
R = $C_3H_7$ .....	—176,2	—137,3	—13,0
R = $C_4H_9$ .....	—210,0	—171,5	—12,9
R = $C_5H_{11}$ .....	—245,1	—205,7	—13,1
MOYENNE $\chi(P/5-S/2) + 2/3 \chi(e)_P$ .....		—13,0. $10^{-6}$	
$PCl_3$ .....	— 63,5	—	—21,2
$\chi(P/5-Cl) + 2/3 \chi(e)_P$ .....		—21,2. $10^{-6}$	



La grandeur  $\Sigma\chi_i$  représente la somme des susceptibilités des liaisons covalentes de la molécule autres que celles issues de P; elle a été évaluée à l'aide des modules de liaison extraits de la systématique de Pascal, Gallais et Labarre (<sup>7</sup>).

On voit que les modules d'aimantation ainsi calculés demeurent pratiquement constants à l'intérieur de chacune des familles étudiées.

TABLEAU III.

Composé.	( $\chi_M$ ) <sub>exp</sub> *	( $\chi_M$ ) <sub>calc</sub> *	$\Delta\chi_M = (\chi_M)_{exp} - (\chi_M)_{calc}$
du type P (OR) Cl <sub>2</sub> :			
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .....	— 88,8	— 88,2	— 0,6
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	— 100,5	— 99,6	— 0,9
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	— 123,5	— 122,4	— 1,1
du type P (OR) <sub>2</sub> Cl :			
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	— 90,8	— 89,9	— 0,9
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	— 136,2	— 135,5	— 0,7
du type PR <sub>2</sub> (OR) :			
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	— 158,0	— 161,2	+ 3,2
R = C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> .....	— 192,5	— 195,4	+ 2,9
R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	— 226,9	— 229,6	+ 2,7

Il a paru intéressant de rechercher si ces modules conviennent encore dans le cas des molécules non symétriques P(XYZ). Aussi avons-nous calculé la susceptibilité de ces molécules à l'aide des modules précédents afin de la comparer à celle que nous avons déterminée expérimentalement. Cette comparaison (tableau III) permet de voir que  $\Delta\chi_M$  n'excède pas 2 %.

*En conclusion*, les aimantations de liaison rapportées dans le tableau II peuvent être raisonnablement utilisées pour la prévision de la susceptibilité moléculaire de tout édifice aliphatique comportant ces divers types de liaisons.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) D. VOIGT et M.-C. LABARRE, Communication au Colloque national du C. N. R. S. sur les Composés organophosphorés, Toulouse, septembre 1965.

(<sup>2</sup>) M.-C. LABARRE, Thèse de Doctorat ès sciences, Toulouse, 1966.

(<sup>3</sup>) M.-C. LABARRE, D. VOIGT et R. WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.

(<sup>4</sup>) D. VOIGT et M.-C. LABARRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4632.

(<sup>5</sup>) D. VOIGT, M.-C. LABARRE et R. TURPIN, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1965, p. 3632.

(<sup>6</sup>) D. VOIGT, M.-C. LABARRE et L. FOURNÈS, *Comptes rendus*, 262, 1966, p. 1113.

(<sup>7</sup>) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1644.

(<sup>8</sup>) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935.

(<sup>9</sup>) E. A. ZGADZAI et A. I. MAKRAKOV, *Zh. Obsch. Khim.*, 34, n° 4, 1964, p. 1165.

(<sup>10</sup>) P. PASCAL, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 457; 218, 1944, p. 57.

(<sup>11</sup>) M. W. LISTER et R. MARSON, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1817.

(<sup>12</sup>) H. TOLKMITH, *Ann. New York Acad. Sc.*, 79, 1959, p. 187.

(<sup>13</sup>) J.-F. LABARRE, P. DE LOTH et M.-C. LABARRE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3796.

(Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Photolyse-éclair du sous-oxyde de carbone.*

Note (\*) de M. CLAUDE DEVILLERS, présentée par M. Francis Perrin.

Après photolyse-éclair de  $C_3O_2$  on détecte des bandes d'absorption transitoires dues à  $C_3$  et à deux espèces non identifiées, dont l'une paraît être un produit primaire et l'autre est un produit secondaire de la photolyse; ce dernier ne dérive pas du premier. On montre que le comportement cinétique du produit primaire est identique à celui de l'espèce formée par photolyse de  $C_3O_2$  à 3 000 Å <sup>(3)</sup>.

Par photolyse continue du sous-oxyde de carbone, Bayes <sup>(1)</sup> a montré l'intervention de deux espèces réactives qui, selon lui, pourraient correspondre à deux états différents de la molécule  $C_2O$ . Le travail présenté ici a été entrepris dans le but d'obtenir une évidence plus directe de l'existence de cette molécule.

Le sous-oxyde utilisé pour le travail présent a été préparé, soit par pyrolyse de l'anhydride diacétyltartrique, soit par déshydratation de l'acide malonique, et purifié par distillation suivie de chromatographie gazeuse préparative.

L'appareil de photolyse-éclair mis en œuvre est décrit dans <sup>(2)</sup>. L'emploi d'un filtre d'acide acétique pur a montré que les longueurs d'ondes inférieures à 2 450 Å ne participent pas sensiblement à la photolyse.

*Photolyse du sous-oxyde en présence d'un excès de gaz inerte.* — En utilisant un chemin optique d'absorption de 50 cm, 0,5 à 3 torrs de  $C_3O_2$  dans 50 à 300 torrs de gaz inerte (argon, hélium) on peut observer les spectres suivants :

— le groupe des « bandes cométaires » attribué à  $C_3$ , dont l'origine est à 4 050 Å;

— une série de bandes « larges » ( $800\text{ cm}^{-1}$  environ à mi-hauteur) qui s'étend de 4 500 à 2 300 Å;

— un continuum d'absorption présent dans tout le domaine d'observation, dont l'intensité croît lorsque la longueur d'onde d'observation diminue.

Accroissant le chemin optique à 8 m, on observe, dans les vingt premières microsecondes de la photolyse où le continuum d'absorption n'est pas trop intense, un spectre de bandes étroites situé dans la région orange du domaine visible (nous les désignerons dans la suite par « bandes oranges ») (voir fig. 1).

La figure 2 représente l'intensité d'absorption de ces différentes espèces en fonction du temps. Seule l'espèce provoquant l'apparition des bandes « oranges » offre un comportement d'espèce primaire.

*Effet de l'addition d'éthylène ou d'oxygène.* — En présence d'éthylène, la photolyse du sous-oxyde ( $C_3O_2$ , 1 torr;  $C_2H_4$ , 10 torrs; argon, q.s.p.



50 torrs) donne lieu à l'apparition des seules bandes « oranges »; ceci permet de suivre leur disparition en fonction du temps. Une variation de la pression partielle d'éthylène de 10 à 50 torrs, à pression de sous-oxyde constante, n'a aucun effet sensible sur la vitesse de disparition de cette espèce.

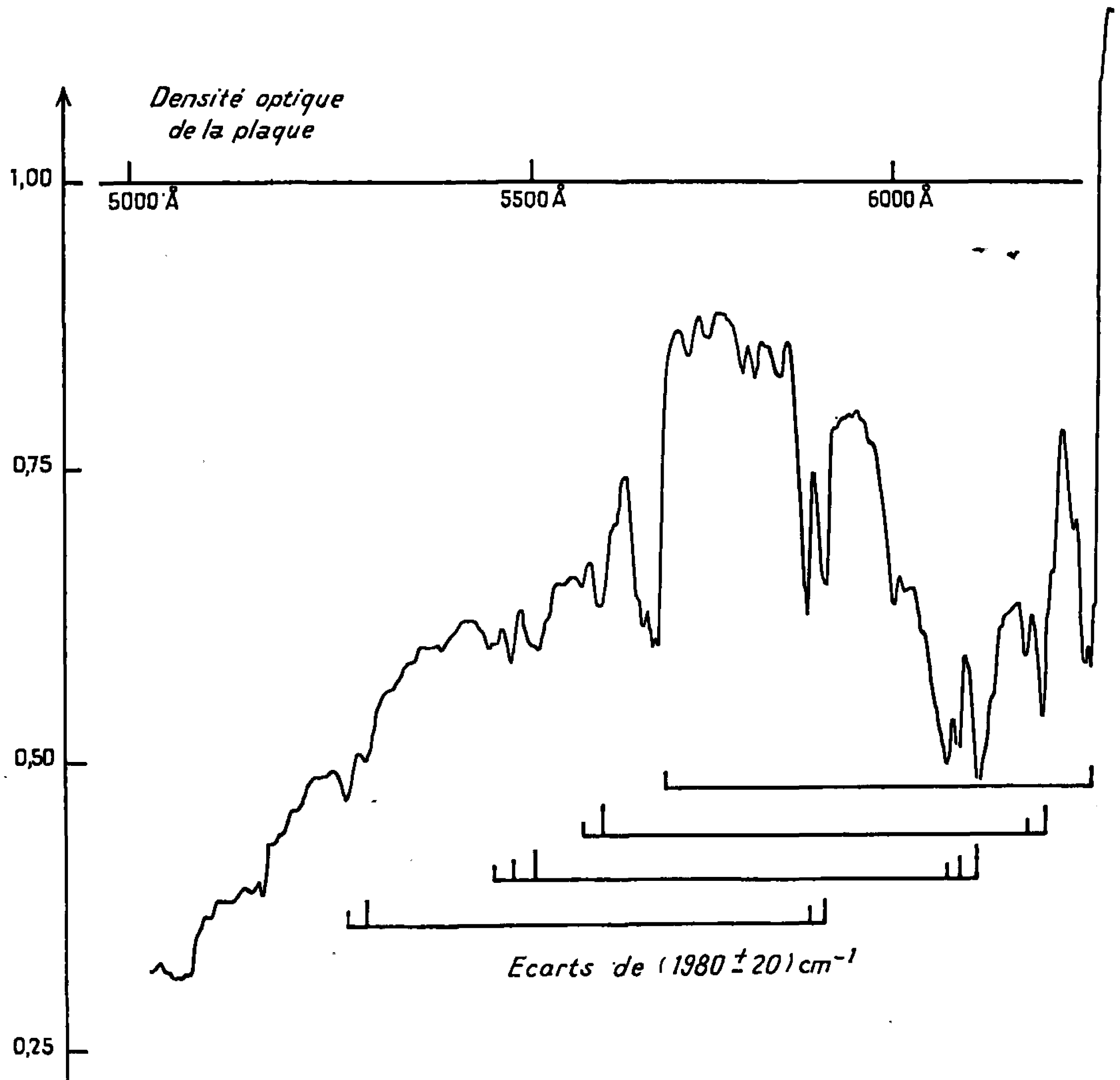


Fig. 1. — Relevé microdensitométrique du spectre transitoire observé dès le début de la photolyse.

$C_3O_2$ , 3 torrs; CO, 300 torrs; Retard, 15  $\mu$ s.

Spectrographe Hilger « large », optique de verre.

Énergie dissipée dans la décharge : 6 800 J.

Chemin optique d'absorption : 20 m.

Par contre, l'addition d'oxygène ( $C_3O_2$ , 1 torr;  $O_2$ , 10 torrs; argon, q.s.p. 50 torrs) provoque une diminution d'intensité importante de toutes les absorptions.

On en conclut que la disparition des absorptions de produits secondaires observée ne résulte pas de la capture par l'éthylène de l'espèce qui produit les bandes « oranges », mais que cette disparition est plutôt le résultat de la capture par l'éthylène d'un autre produit précurseur non vu jusqu'ici.



*Réactivité de l'espèce conduisant aux bandes « oranges » avec différents hydrocarbures éthyléniques.* — Bayes et Willis (<sup>3</sup>) ont étudié les réactions de l'espèce produite par photolyse continue de  $C_3O_2$  à 3 000 Å. Ils ont déterminé les constantes de vitesse des réactions de cette espèce avec quelques oléfines par rapport à celles avec l'oxygène. Notre but était de rechercher si l'espèce conduisant aux bandes « oranges » pouvait être

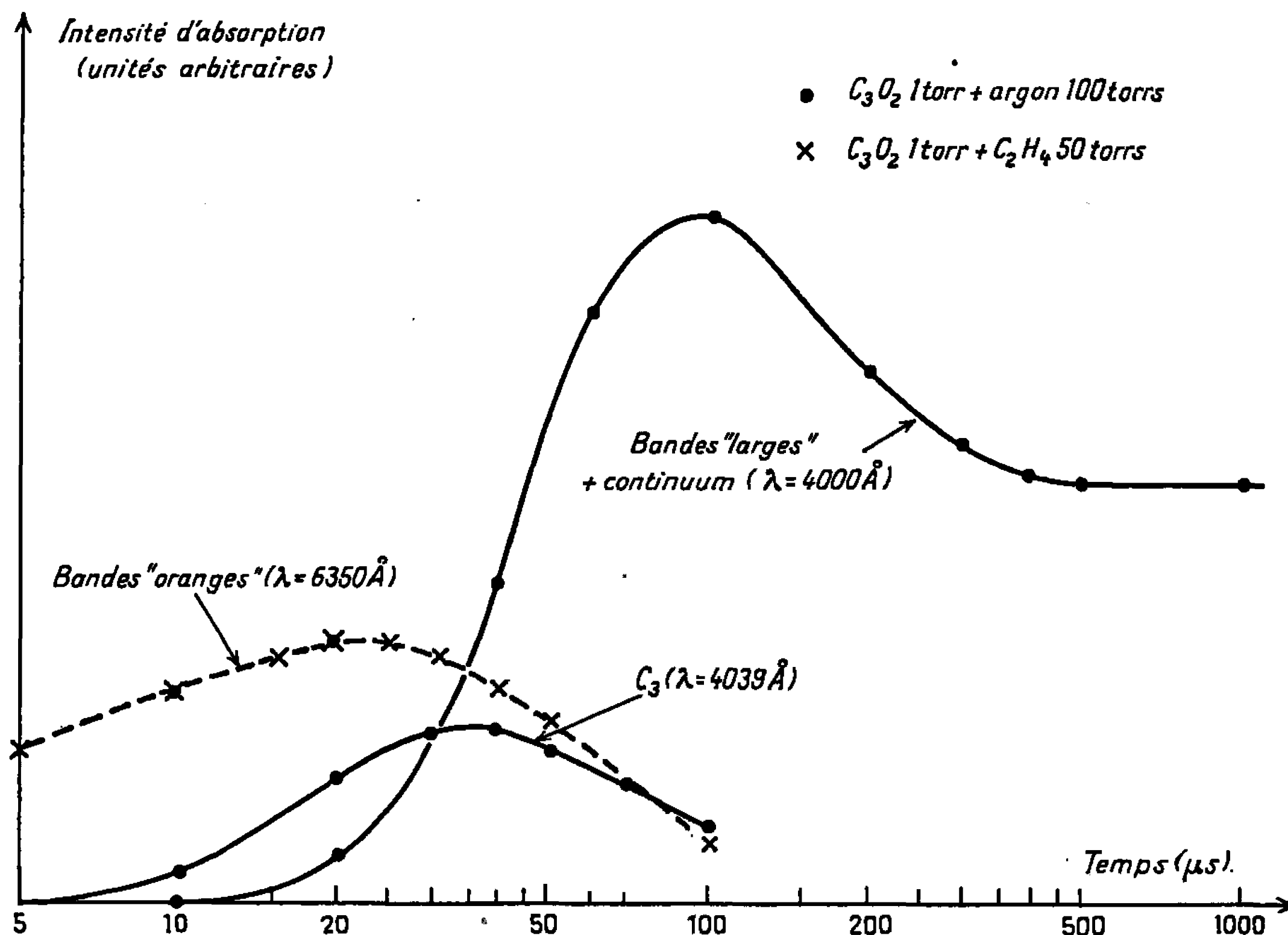


Fig. 2. — Évolution des espèces transitoires observées.  
Énergie dissipée dans la décharge : 6 800 J.

identifiée avec l'espèce produite par photolyse à 3 000 Å. Pour cela nous avons déterminé les pressions  $p$  d'hydrocarbures et d'oxygène qui amènent une même diminution d'intensité de la bande  $\lambda = 6\,350\text{ Å}$ , toutes choses égales par ailleurs. Les rapports  $p\text{-}O_2/p$  hydrocarbone sont donnés dans le tableau suivant :

Additif.	$\frac{p\text{-hydrocarbone}}{p\text{-}O_2}$	$\frac{k(X + O_2)}{k(X + \text{add.})}$ ( <sup>3</sup> ).
Éthylène.....	82	100
Propylène.....	$18 \pm 4$	18
Butène-2.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{cis} \\ + \text{trans} \end{array} \right\} 12 \pm 3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{cis} \\ + \text{trans} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 11 \\ 9 \end{array}$
Butadiène-1.3.....	$1,1 \pm 0,2$	1, 12 (*)

(\*) D. WILLIAMSON et K. D. BAYES (<sup>4</sup>).



Un traitement cinétique simple montre que ces rapports sont équivalents aux constantes de vitesse de réaction de l'espèce avec ces hydrocarbures rapportées à celle avec l'oxygène. Nous pouvons donc conclure que l'accord obtenu ici indique que l'espèce (X) est à identifier avec l'espèce conduisant aux bandes « oranges ». L'éventuelle attribution du spectre observé à une transition de la molécule  $C_2O$ ,  $^3\Sigma^- \leftarrow ^3\Sigma^-$  ou  $^3\Pi \leftarrow ^3\Sigma^-$ , prévue par Leach (\*) comme devant être observée dans le spectre visible, devra attendre l'analyse d'un spectre bien résolu.

(\*) Séance du 21 mars 1966.

(1) K. D. BAYES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1730.

(2) C. DEVILLERS, Rapport C. E. A., n° R 2462.

(3) C. WILLIS et K. D. BAYES, Travail présenté au 150th Meeting of the Amer. Chem. Soc., septembre 1965.

(4) D. WILLIAMSON et K. D. BAYES, Communication privée.

(5) S. LEACH, Communication privée.

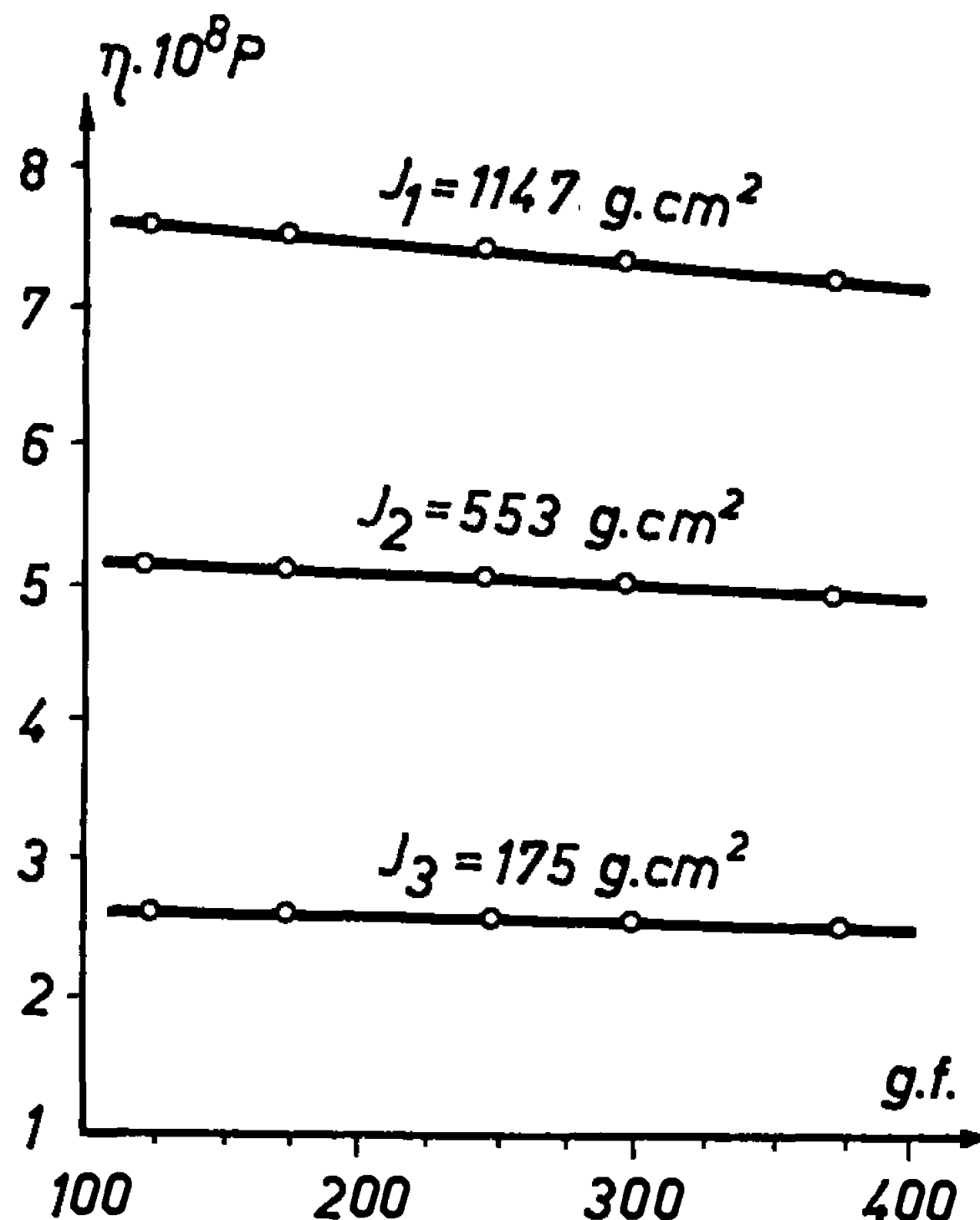
(Service de Documentation du C. E. A.,  
Centre d'Études nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la viscosité dynamique de quelques macromolécules, en liaison avec leurs propriétés viscoélastiques.* Note (\*) de MM. CONSTANTIN SĂLCEANU et CONSTANTIN VELCEANU, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs déterminent la viscosité dynamique, avec un viscosimètre à vide, de trois substances macromoléculaires étirées en fils : nylon, relon et caoutchouc et cherchent la variation de cette constante physique avec la fréquence des oscillations pendulaires, ainsi que le comportement viscoélastique de chaque substance, afin de pouvoir constituer une échelle capable d'obtenir des informations sur les qualités du matériel au point de vue technique.

L'étude entreprise par l'un de nous sur la détermination d'une constante viscoélastique des métaux étirés en fils, nous a incités à diriger cette étude vers les substances macromoléculaires étirées aussi en fils. Notre but est de connaître la place qu'elles occupent dans la classification, que nous avons donnée pour quelques métaux étudiés, en ce qui concerne leurs



propriétés viscoélastiques. La constante viscoélastique des macromolécules peut donner des informations utiles sur la qualité du matériel macromoléculaire, dont la technique a besoin dans ses diverses applications.

La méthode d'investigation a été la même que celle dont nous nous sommes servis dans les travaux antérieurs (<sup>1</sup>), à propos des fils métalliques, méthode basée sur la mesure de la durée nécessaire pour réduire de moitié l'amplitude initiale des oscillations d'un pendule de torsion, dont l'axe est constitué par le fil de la substance macromoléculaire étudiée.



Les résultats expérimentaux correspondants, concernant l'étude des fibres de nylon, de relon (polyamide) et de caoutchouc, ayant 0,5 mm comme diamètre et 50 cm de longueur (longueur efficace du pendule de torsion : 12,5 cm) soumises à une traction  $F_{gr}$  et ayant  $E_{g/cm^2}$  comme module de traction, sont consignés dans les tableaux suivants.

*Fil de nylon.*

$$F_1 = 124,7 \text{ gf}, \quad \varnothing = 0,5 \text{ mm}, \quad E = 6 \cdot 10^{10} \text{ dyne/cm}^2.$$

J (g.cm <sup>2</sup> ).	$\nu$ (s <sup>-1</sup> ).	Air.		Vide (10 <sup>-1</sup> torr).		$\nu \cdot \theta_v$ .
		$\theta_a$ .	$\eta_a$ (P).	$\theta_v$ .	$\eta_v$ (P).	
1147.....	0,191	52,6	6,22.10 <sup>8</sup>	62,3	5,25.10 <sup>8</sup>	11,89
823.....	0,225	44,4	5,28 »	52,8	4,45 »	11,88
553.....	0,271	37,3	4,23 »	43,9	3,59 »	11,89
337.....	0,334	29,8	3,22 »	35,3	2,72 »	11,81
175.....	0,441	22,8	2,19 »	26,8	1,77 »	11,80

*Fil de nylon.*

$$F_2 = 248,8 \text{ gf}, \quad \varnothing = 0,5 \text{ mm}, \quad E = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ dyne/cm}^2.$$

J (g.cm <sup>2</sup> ).	$\nu$ (s <sup>-1</sup> ).	Air.		Vide (10 <sup>-10</sup> torr).		$\nu \cdot \theta_v$ .
		$\theta_a$ .	$\eta_a$ (P).	$\theta_v$ .	$\eta_v$ (P).	
1147.....	0,178	56,5	5,78.10 <sup>8</sup>	65,3	5,01.10 <sup>8</sup>	11,75
823.....	0,213	47,4	4,95 »	55,6	4,22 »	11,84
553.....	0,256	39,3	4,01 »	46,2	3,41 »	11,82
337.....	0,323	31,4	3,06 »	37,2	2,58 »	11,97
175.....	0,417	23,8	2,09 »	28,6	1,75 »	11,89

*Fil de relon.*

$$F = 124,7 \text{ gf}, \quad \varnothing = 0,5 \text{ mm}, \quad E = 5,5 \cdot 10^{10} \text{ dyne/cm}^2.$$

J (g.cm <sup>2</sup> ).	$\nu$ (s <sup>-1</sup> ).	Air.		Vide (10 <sup>-1</sup> torr).		$\nu \cdot \theta_v$ .
		$\theta_a$ .	$\eta_a$ (P).	$\theta_v$ .	$\eta_v$ (P).	
1147.....	0,185	43,2	7,57.10 <sup>8</sup>	53,2	6,15.10 <sup>8</sup>	9,84
823.....	0,215	37,1	6,33 »	45,9	5,11 »	9,86
553.....	0,256	31,2	5,05 »	38,7	4,07 »	9,90
337.....	0,319	24,0	4,00 »	31,0	3,10 »	9,98
175.....	0,416	19,2	2,60 »	23,7	2,11 »	9,85

*Fil de caoutchouc C. R. S.*

$$F = 2 \text{ gf}, \quad \varnothing = 0,5 \text{ mm}, \quad E = 8 \cdot 10^6 \text{ dyne/cm}^2.$$

J (g.cm <sup>2</sup> ).	$\nu$ (s <sup>-1</sup> ).	Air.		Vide (10 <sup>-1</sup> torr).		$\nu \cdot \theta_v$ .
		$\theta_a$ .	$\eta_a$ (P).	$\theta_v$ .	$\eta_v$ (P).	
62,3.....	0,0278	72	2,47.10 <sup>7</sup>	108	4,7.10 <sup>6</sup>	3,00
51,75.....	0,033	62	2,39 »	92	1,66.10 <sup>7</sup>	3,04
43,2.....	0,036	55	2,24 »	84	1,47 »	3,02
36,5.....	0,0435	50	2,08 »	72	1,45 »	3,03
31,8.....	0,048	45	2,02 »	63,2	1,43 »	3,03



Tous les fils étudiés ont été soumis préalablement à une tension  $F_{sf}$ , variant d'après la nature du matériel employé. Le fil de nylon a subi deux tractions,  $F_1 = 124,7$  gf et  $F_2 = 248,8$  gf, accusant avec la tension imprimée, une décroissance légère de la viscosité dynamique, mais conservant le produit  $\nu \cdot \theta_v = 11,8$ . Le fil de relon indiquant la constante  $N = \nu \cdot \theta_v = 9,8$ , montre qu'il est plus élastique et moins visqueux que le fil de nylon. Enfin le fil de caoutchouc, soumis à une tension  $F = 2$  gf, indique une constante viscoélastique  $N = 3$ , montrant qu'il est le plus élastique de tous les matériaux étudiés auparavant. Ce fait a été indiqué dans une Note antérieure où nous avons discuté le sens physique que nous devons attribuer à la constante  $N$ .

En variant l'expérience, nous avons soumis un fil de caoutchouc à un traitement par des rayons ultraviolets, en le tenant une demi-heure sous cette influence. Comme avant le traitement, la période pendulaire montrait 15,2 s, elle a monté jusqu'à 24 s après l'action du champ exciteur. De même, la durée nécessaire pour réduire de moitié l'amplitude initiale des oscillations a changé de  $\theta_v = 76$  s à  $\theta_v = 96$  s, montrant que, sous cette influence, le coefficient de viscosité dynamique décroît d'une valeur appréciable. Celle-ci entraîne l'accroissement du coefficient viscoélastique, ce qui signifie que le caoutchouc perd ses qualités élastiques. Ce phénomène est déjà connu sous le nom de « vieillissement du caoutchouc ».

Les courbes figurées dans le diagramme, montrent le comportement du fil de relon, en ce qui concerne la variation du coefficient de viscosité en fonction de la traction imprimée au fil, pour trois sollicitations différentes, correspondant à trois moments d'inertie différents. Les trois courbes obtenues, qui sont presque des droites, accusent une diminution de la variation du coefficient de viscosité avec la fréquence des oscillations pendulaires. Pour les grandes fréquences, le coefficient de viscosité du fil de relon n'est pas influencé par la traction à laquelle il est soumis.

*En conclusion*, le présent travail vient d'étendre l'étude expérimentale sur la mesure de la viscosité dynamique des métaux étirés en fils, aussi au cas des substances macromoléculaires, présentées dans les mêmes conditions. Les mesures ont été effectuées dans un vide de  $10^{-1}$  torr pour trois substances : nylon, relon et caoutchouc. L'étude a suivi la variation du coefficient de viscosité dynamique des trois échantillons au moyen de la fréquence des oscillations pendulaires et aussi leur comportement viscoélastique défini par la constante  $N = \nu \cdot \theta_v$  (qui représente le produit entre la fréquence  $\nu$  et le temps qui correspond à une réduction de moitié dans l'amplitude des oscillations d'un pendule, dont l'axe est constitué par le fil macromoléculaire étudié).

En second lieu, on a suivi la variation du coefficient de viscosité en fonction de la traction imprimée à un fil de relon et pour trois sollicitations



différentes : on a constaté que, pour les grandes fréquences, le coefficient de viscosité dynamique n'est pas influencé par la traction exercée sur le fil de relon.

Enfin, en soumettant le fil de caoutchouc à une irradiation par des rayons ultraviolets, on a constaté une variation du coefficient viscoélastique, qui peut être attribuée au « vieillissement du caoutchouc ».

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 734; 245, 1957, p. 1505; 262, série B, 1966, p. 465; 262, série A, 1966, p. 704.

(Université de Timișoara,  
4, boulevard Vasile-Pîrvan, Timișoara, Roumanie.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des groupements  $\text{CH}_3\text{P}$ ,  $\text{CH}_3\text{SP}$ ,  $\text{CH}_3\text{SeP}$ . Note (\*) de M<sup>lle</sup> FRANÇOISE HÉRAIL, présentée par M. Jean Lecomte.*

De nombreux auteurs ont étudié l'absorption infrarouge de composés organophosphorés de  $4\,000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Mais la région  $10\,000$ - $4\,000\text{ cm}^{-1}$  avait été peu étudiée <sup>(1)</sup> jusqu'ici. Nous avons repris l'examen des groupements  $\text{CH}_3\text{P}$ ,  $\text{CH}_3\text{SP}$  et  $\text{CH}_3\text{SeP}$  en nous intéressant particulièrement au groupement méthyle : bandes fondamentales et harmoniques  $2\nu_{\text{CH}}$  et  $3\nu_{\text{CH}}$ .

GROUPEMENT  $\text{CH}_3\text{P}$ . — Nous avons groupé dans le tableau nos résultats sur la bande P-C et les bandes fondamentales du groupement méthyle (*fig. 1*), comparables aux travaux antérieurs sur le groupement  $\text{CH}_3\text{P}$  [(<sup>1</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)].

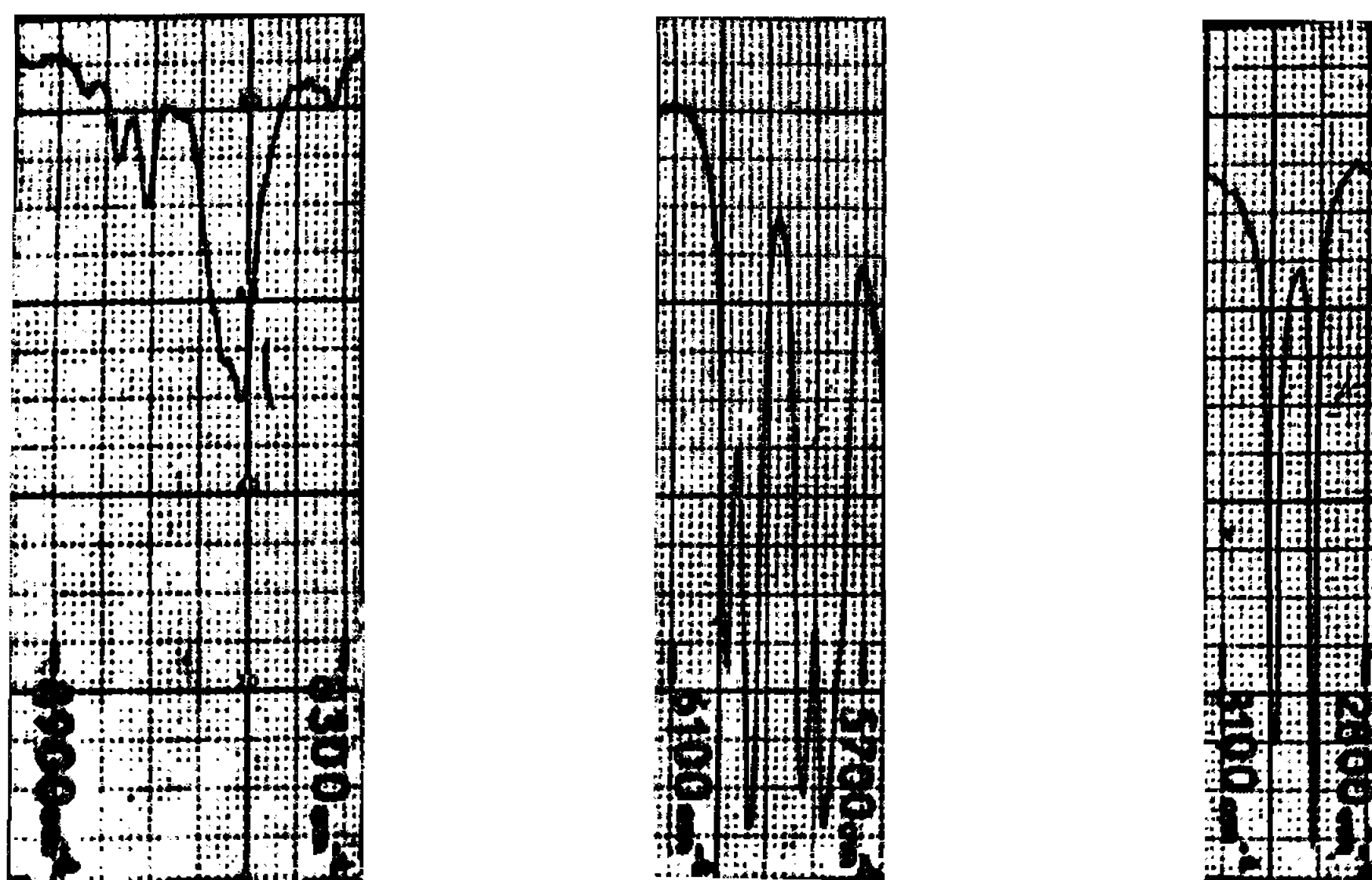


Fig. 1. —  $\text{CH}_3\text{P(S)Cl}_2$ .

Dans la région  $6\,100$ - $5\,700\text{ cm}^{-1}$  (*fig. 1*), les spectres sont semblables à ceux des  $\text{CH}_3\text{X}$  (<sup>2</sup>); un doublet vers  $6\,000$ - $5\,900\text{ cm}^{-1}$  correspondrait à l'harmonique  $2\nu_{\text{aCH}}$ . Des deux bandes intenses situées dans la région  $5\,800$ - $5\,700\text{ cm}^{-1}$ , l'une correspondrait à  $2\nu_{\text{sCH}}$  et l'autre à une combinaison  $\nu_{\text{a}} + \nu_{\text{s}}$ .

Dans la région  $9\,000$ - $8\,300\text{ cm}^{-1}$  (*fig. 1*), les spectres sont aussi complexes; nous pensons pouvoir faire correspondre à la bande la plus intense l'harmonique  $3\nu_{\text{sCH}}$  et, au doublet situé vers  $8\,790$ - $8\,660\text{ cm}^{-1}$ , l'harmonique  $3\nu_{\text{aCH}}$ .



CH <sub>3</sub> P (°).						CH <sub>3</sub> SP (°).						CH <sub>3</sub> SeP (°).
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	j.	k.	l.
3ν <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	8 930	—	8 950	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 810	—	8 842	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 738	8 788	8 768	—	—	8 720	8 744	8 736	8 726	8 725	—	—
	8 680	8 728	8 712	—	—	8 680	8 700	8 692	8 680	8 682	—	—
	8 627	—	8 646	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .	8 512	8 565	8 540	—	—	8 520	8 530	8 516	8 518	8 515	—	—
	8 466	8 515	8 512	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 410	—	8 458	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 326	—	8 365	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 281	8 360	8 326	—	—	—	—	8 370	8 380	8 380	—	—
2ν <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	5 954	5 989	5 983	5 980	5 988	5 966	5 980	5 971	5 968	5 970	6 004	6 022
	5 901	5 938	5 932	5 940	5 942	5 921	5 944	5 932	5 925	5 926	5 965	5 980
2ν <sub>s</sub> , ν <sub>a</sub> + ν <sub>s</sub>	5 809	5 840	5 824	5 830	5 836	5 825	5 840	5 820	5 824	5 822	5 865	5 872
	5 783	5 820	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5 747	5 785	5 777	5 792	5 790	5 782	5 796	5 781	5 780	5 783	5 818	5 816
	—	—	—	—	—	5 726	5 746	5 719	5 724	5 725	—	5 704
ν <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	2 991	3 006	2 998	—	—	2 985	3 003	2 993	2 987	2 994	—	—
	2 974	2 996	2 993	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .	2 904	2 920	2 914	2 927	2 920	2 916	2 926	2 919	2 918	2 922	2 938	2 945
	—	—	—	—	—	2 847	2 849	2 840	2 848	2 848	—	—
	—	—	—	—	—	2 823	2 827	2 818	2 820	2 823	—	—
δ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	1 403	1 405	1 399	1 419	1 410	1 410	1 427	1 424	1 423	1 430	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	1 417	—	—	—	—
δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .	1 282	1 305	1 293	1 310	1 300	1 300	1 312	1 310	1 313	1 314	1 323	1 283
R <sub>CH<sub>3</sub></sub>	881	895	907	915	910	940	965	959	958	957	978	918
	864	—	892	900	—	—	—	—	—	—	—	—
ν <sub>P-C</sub> . . . . .	688	764	782	785	762							
ν <sub>C-S</sub>	—	—	—	—	—	685	689	696	} et ν <sub>P→S</sub>			
	—	—	—	—	—	—	—	684				
ν <sub>P-S</sub>	—	—	—	—	—	500	577	542				
	—	—	—	—	—	470	555	515				



*Remarque.* — Pour les composés du type  $\text{CH}_3\text{P}(\text{X})(\text{OCH}_3)_2$ , il y a alternance d'intensité. Les bandes de valence  $\nu_{\text{C-H,P}}$  et  $3\nu_{\text{C-H,P}}$  plus faibles, sont masquées par  $\nu_{\text{C-H,OP}}$  et  $3\nu_{\text{C-H,OP}}$  (on distingue cependant un épaulement à  $2927$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu_{\text{C-H,P}}$ ). Par contre,  $2\nu_{\text{C-H,P}}$  est plus intense que  $2\nu_{\text{C-H,OP}}$ .

**GROUPEMENT  $\text{CH}_3\text{SP}$ .** — *a. Groupement méthyle* (fig. 2). — Il est très comparable à celui du groupement  $\text{CH}_3\text{P}$ . Notons cependant deux bandes ( $2849$ - $2840\text{ cm}^{-1}$ ), ( $2827$ - $2818\text{ cm}^{-1}$ ) apparaissant à côté des

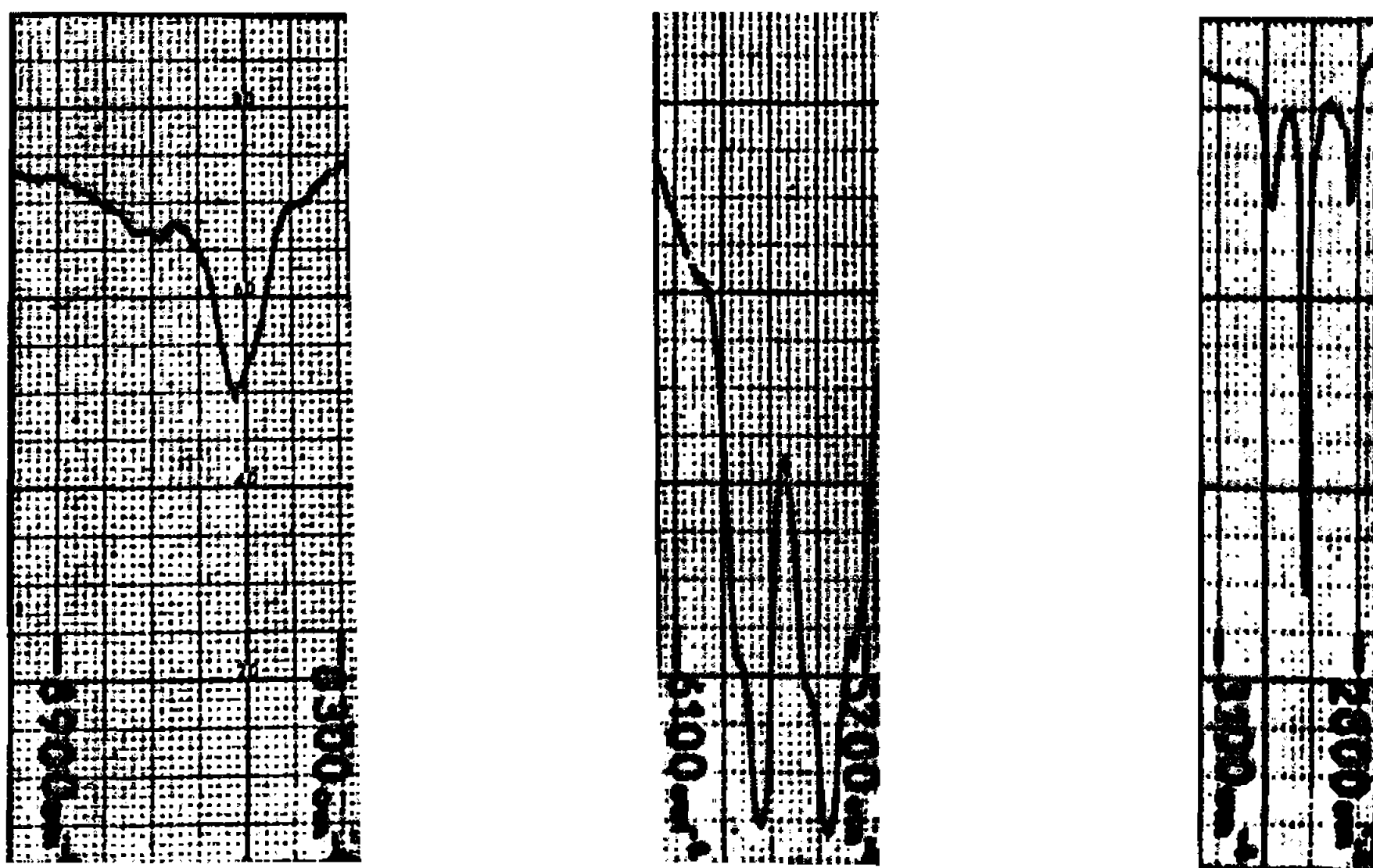


Fig. 2. —  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{PCl}$ .

bandes fondamentales  $\nu_{\text{SCH}}$  et  $\nu_{\text{aCH}}$ ; elles ont été attribuées, pour des composés analogues (<sup>6</sup>), à des harmoniques ou combinaisons des vibrations de déformation.

*b. Groupement P-S-C.* — Les attributions des bandes P-S et C-S sont en accord avec Menefee et coll. (<sup>7</sup>). La bande P-S présente deux composantes pour les composés contenant trois groupements P-S-C.

**GROUPEMENT  $\text{CH}_3\text{SeP}$ .** — Le tableau donne les résultats obtenus pour  $\text{CH}_3\text{SeP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ . Notons deux bandes à  $569$  et  $530\text{ cm}^{-1}$ ; l'une d'entre elles pourrait correspondre à la vibration  $\nu_{\text{C-Se}}$ .

#### LÉGENDE DU TABLEAU

*a*,  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ ; *b*,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ; *c*,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ; *d*,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ ; *e*,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})(\text{OCH}_3)_2$ ; *f*,  $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}$ ; *g*,  $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}(\text{O})$ ; *h*,  $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}(\text{S})$ ; *i*,  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{PCl}$ ; *j*,  $\text{CH}_3\text{SP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ; *k*,  $\text{CH}_3\text{SP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ ; *l*,  $\text{CH}_3\text{SeP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ .



- (\*) Séance du 16 mai 1966.
- (<sup>1</sup>) J. R. DURIG, F. BLOCK et I. W. LEVIN, *Spectroch. Acta*, 21, 1965, p. 1105.
- (<sup>2</sup>) W. K. GLASS et A. D. E. PULLIN, *Trans. Farad. Soc.*, 59, 1963, p. 25.
- (<sup>3</sup>) J. E. GRIFFITHS, *Spectroch. Acta*, 21, 1965, p. 1135.
- (<sup>4</sup>) R. A. MAC IVOR, C. E. HUBLEY, G. A. GRANT et A. A. GREY, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 820.
- (<sup>5</sup>) A. MENEFEE, D. A. ALFORD et C. B. SCOTT, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 792.
- (<sup>6</sup>) J. P. PERCHARD, *Thèse*, Paris, 1963.
- (<sup>7</sup>) J. QUINCHON, M. LE SECH et E. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 735.
- (<sup>8</sup>) J. QUINCHON, M. LE SECH et E. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1, 1962, p. 159.
- (<sup>9</sup>) Ces produits ont été préparés par M. Thuong (Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris) et par le Centre d'études du Bouchet.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,  
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire large bande du furanne cristallisé.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> FRANÇOISE FRIED, présentée par M. Alfred Kastler.

Confirmation de l'existence d'une réorientation moléculaire dans le furanne solide en phase « haute température »; ce mouvement s'effectue autour d'un axe d'ordre supérieur à 2 perpendiculaire au plan de la molécule. Le rétrécissement de la raie R. M. N. a lieu à la température de transformation thermodynamique.

Dans une publication antérieure <sup>(1)</sup>, nous avons mis en évidence l'existence dans la phase « haute température » (HT) du furanne [c'est-à-dire entre son point de fusion à 187°K et sa température de transition isotherme à 150°K <sup>(2)</sup>] d'un domaine de relaxation diélectrique dont la longueur d'onde critique se situe vers 10 cm et dont l'énergie d'activation est de l'ordre de 2 kcal/mole. Ce domaine de relaxation disparaît au-dessous de la transition. Il nous a paru intéressant de corroborer l'existence d'une réorientation moléculaire rapide dans la phase HT et son absence en phase « basse température » (BT) par la détermination de la variation de la largeur de la raie d'absorption R.M.N. et de son second moment en fonction de la température.

Dans un réseau rigide — cas de la phase BT du furanne — la raie de résonance possède une largeur  $\Delta\nu$  de l'ordre de  $10^4$  Hz. Lorsqu'il se produit une réorientation moléculaire, on observe un rétrécissement de la raie quand la fréquence moyenne de la réorientation  $f_c$  est approximativement égale ou supérieure à la largeur de raie (exprimée en fréquences)  $\Delta\nu$ .

On sait <sup>(3)</sup> que pour les cristaux moléculaires possédant une phase solide à réorientation moléculaire, différents cas peuvent se présenter quant à l'apparition d'une transformation thermodynamique et en ce qui concerne la coïncidence de cette température de transition et la température de rétrécissement de la raie R. M. N.

Dans le cas présent, où la fréquence critique  $f_c \sim 3 \cdot 10^9$  Hz de la dispersion diélectrique est très largement supérieure à  $\Delta\nu$ , on doit s'attendre à un rétrécissement brutal de la raie à la température même de la transition thermodynamique. L'étude R. M. N., effectuée à l'aide d'un spectromètre Trüb-Taüber, nous permet de confirmer ce fait. En effet, à la température de la transition, la largeur de raie des protons diminue brusquement et non progressivement comme dans le cas où un mouvement moléculaire préexistant s'accélère.

La largeur de la raie R. M. N. que nous avons mesurée est égale à 7,5 gauss en phase BT et à 2,75 gauss en phase HT.



Le second moment de la raie d'absorption, défini à partir de la fonction normalisée  $g(H)$  décrivant la forme de la raie est

$$S = \int_0^\infty (H - H_0)^2 g(H) dH.$$

Nos spectres nous donnent les valeurs suivantes :

$$\text{en phase BT : } S = 5,7 \text{ gauss}^2;$$

$$\text{» HT : } S = 1,3 \text{ » }.$$

Van Vleck (<sup>4</sup>) a donné une expression théorique de ce second moment, dans une structure supposée rigide, à partir des distances intermoléculaires

$$S = \frac{6}{5} (1 + \gamma) g^2 \beta^2 N^{-1} \sum_{j,k} r_{jk}^{-6}.$$

La contribution intramoléculaire à cette somme se calcule à partir de la structure moléculaire (<sup>5</sup>). Nous obtenons

$$S_{\text{intra}} = 1,2 \text{ gauss}^2.$$

La structure cristalline du furanne solide n'étant malheureusement pas connue, nous avons déterminé la contribution intermoléculaire au second moment par l'approximation assez grossière d'un continuum entourant une molécule sphérique (<sup>6</sup>) :

$$S_{\text{inter}} = 358,1 \left( \frac{4 \pi N \rho}{3 R^3 M} \right),$$

où  $M$  est la masse d'une molécule,  $N$  le nombre de protons par molécule,  $\rho$  est la densité et  $R$  un « rayon de coupure » à partir duquel commence le continuum. La meilleure approximation à adopter pour la grandeur de la sphère de rayon  $R$  est assez difficile à déterminer. La plus petite valeur admissible pour  $R$ , soit  $R_c$ , correspondrait à une sphère passant par le proton de la molécule, la plus grande  $R_i$  à une sphère passant par l'enveloppe Van der Waals de la molécule.

On obtient

$$S_{\text{inter}} = 3,8 \pm 2,5 \text{ gauss}^2.$$

Le second moment théorique total est donc  $S = 5 \pm 2,5 \text{ gauss}^2$ , en accord avec la valeur expérimentale.

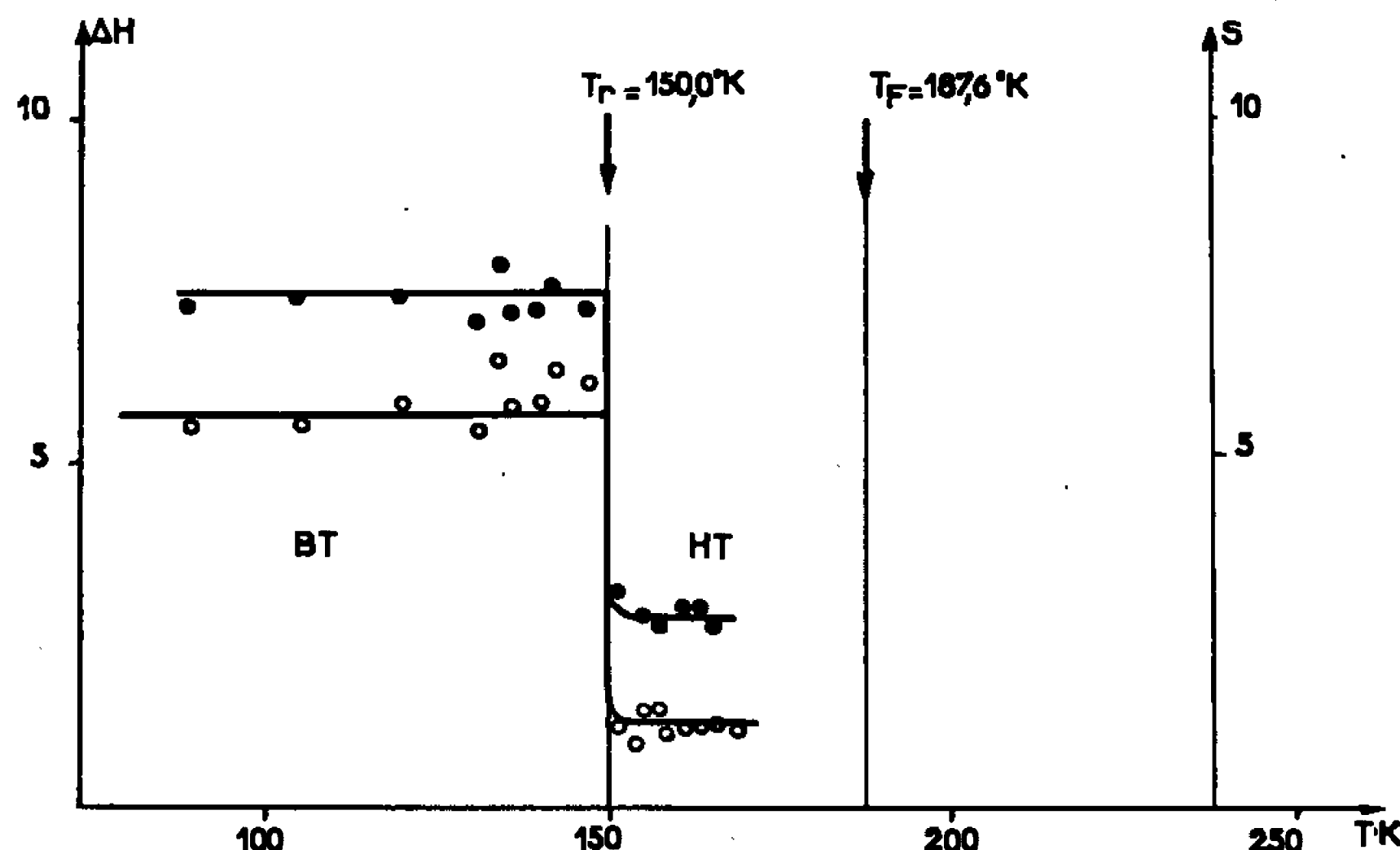
Si nous supposons que la réorientation en phase HT s'effectue autour d'un axe d'ordre supérieur à 2 perpendiculaire au plan de la molécule, Pake et Gutowsky (<sup>7</sup>) ont montré que la contribution intramoléculaire était réduite par un facteur  $1/4$ , tandis que le facteur de réduction  $k$  de la contribution intermoléculaire pouvait varier de 0,2 à 0,7.



Dans cette hypothèse  $S_{HT} = kS_{\text{inter rigide}} + 1/4 S_{\text{intra rigide}}$ . On trouve ainsi  $S_{HT} = 1,2$  pour  $k = 0,2$  et  $S_{HT} = 3,1$  pour  $k = 0,7$ . Nous voyons que la valeur expérimentale de  $1,3 \text{ gauss}^2$  tombe entre ces limites.

Des mouvements de réorientation moléculaire autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule sont donc effectivement présents en phase HT.

D'autre part, nous observons entre environ  $168$  et  $178^\circ\text{K}$  une raie étroite qui semble se superposer à la raie de  $2,75 \text{ gauss}$ .



Largeur de raie  $\Delta H$  en gauss : ●, second moment  $S$  en gauss<sup>2</sup> : ○  
du furanne en fonction de la température.

Il paraît probable que ce spectre complexe, que notre appareil ne nous permet pas d'analyser, puisse s'interpréter sur la base d'une hypothèse d'autodiffusion. Nous nous proposons d'étudier plus en détail ce phénomène en ayant recours à d'autres techniques.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) F. FRIED et B. LASSIER, *J. Chim. Phys.*, 1, 1966, p. 75.

(<sup>2</sup>) G. WADDINGTON et coll., *J. Amer. chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4662.

(<sup>3</sup>) C. BROU, Communication au Colloque de la Société de Cristallographie, Montpellier, 1966.

(<sup>4</sup>) J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

(<sup>5</sup>) B. BAK, L. HANSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, *Disc. Faraday Soc.*, 19, 1955, p. 30.

(<sup>6</sup>) G. W. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 12.

(<sup>7</sup>) G. E. PAKE et H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 18, n° 2, 1950, p. 162.

(Laboratoire de Chimie physique,  
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude polarographique des chélates formés par le L-tryptophane et les métaux : plomb, cuivre et cadmium.*  
Note (\*) de M<sup>lle</sup> MARGUERITE QUINTIN et M. RENÉ FOGLIZZO, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction à l'électrode à goutte de mercure de chacun de ces chélates est fonction de l'électrolyte utilisé. Leur constante apparente de dissociation a été calculée pour tous les électrolytes étudiés.

La forme chélatante du L-tryptophane, acide  $\alpha$ -aminé, est l'anion  $R^-$  dont la concentration en solution aqueuse varie avec le pH. Les composés qui en résultent, dans le cas d'un ion métallique  $M^{++}$  tétracoordinant, ont pour formule  $MR^+$  et  $MR_2$ . Ils se dissocient suivant les équilibres :



dont les constantes apparentes de dissociation s'expriment respectivement par

$$\begin{aligned} K'_{c_1} &= \frac{(M^{++})(R^-)}{(MR^+)}; \\ K'_{c_2} &= \frac{(M^{++})(R^-)^2}{(MR_2)}. \end{aligned}$$

La réduction polarographique de ces chélates est réversible si la fonction correspondante :

$$(I) \quad E = f\left(\log \frac{i}{i_d - i}\right)$$

est représentée par une droite. La pente de cette droite permet de calculer le nombre d'électrons  $n$  mis en jeu dans la réaction de décharge ( $E$ , potentiel en tous points de la vague;  $i$ , courant correspondant;  $i_d$ , courant limite).

Le nombre  $p$  de groupements aminés  $R^-$  fixés par atome métallique est lié à la concentration  $C_{R^-}^0$  de la forme chélatante libre, donc au pH de la solution.

La réduction des ions métallique simples  $M^{n+}$  a lieu suivant une vague unique dont le potentiel de demi-palier  $E_{1/2}$  est caractéristique du métal. La formation du chélate  $MR_p^{(n-p)+}$  entraîne un déplacement  $\Delta E_{1/2}$  de ce potentiel vers des valeurs plus négatives. Le déplacement  $\Delta E_{1/2}$  est une fonction linéaire du logarithme de  $C_{R^-}^0$  :

$$(II) \quad \Delta E_{\frac{1}{2}} = f(\log C_{R^-}^0)$$

et la pente de cette droite détermine le nombre de groupements  $R^-$  mis en jeu dans le chélate.



Enfin, un calcul établit la relation qui existe entre chaque constante apparente de dissociation  $K'_c$  et les déplacements  $\Delta E_{1/2}$ , à 25°C :

$$\log K'_c = \left( \frac{1}{0,0591} \right) \Delta E_{1/2} + p \log C_R^{\text{a-}}.$$

Les solutions sont préparées à partir de sels « Merck » pour analyse et d'eau bidistillée sur quartz. Les courbes sont enregistrées à l'aide d'un polarographe « PO 4 Radiometer ».

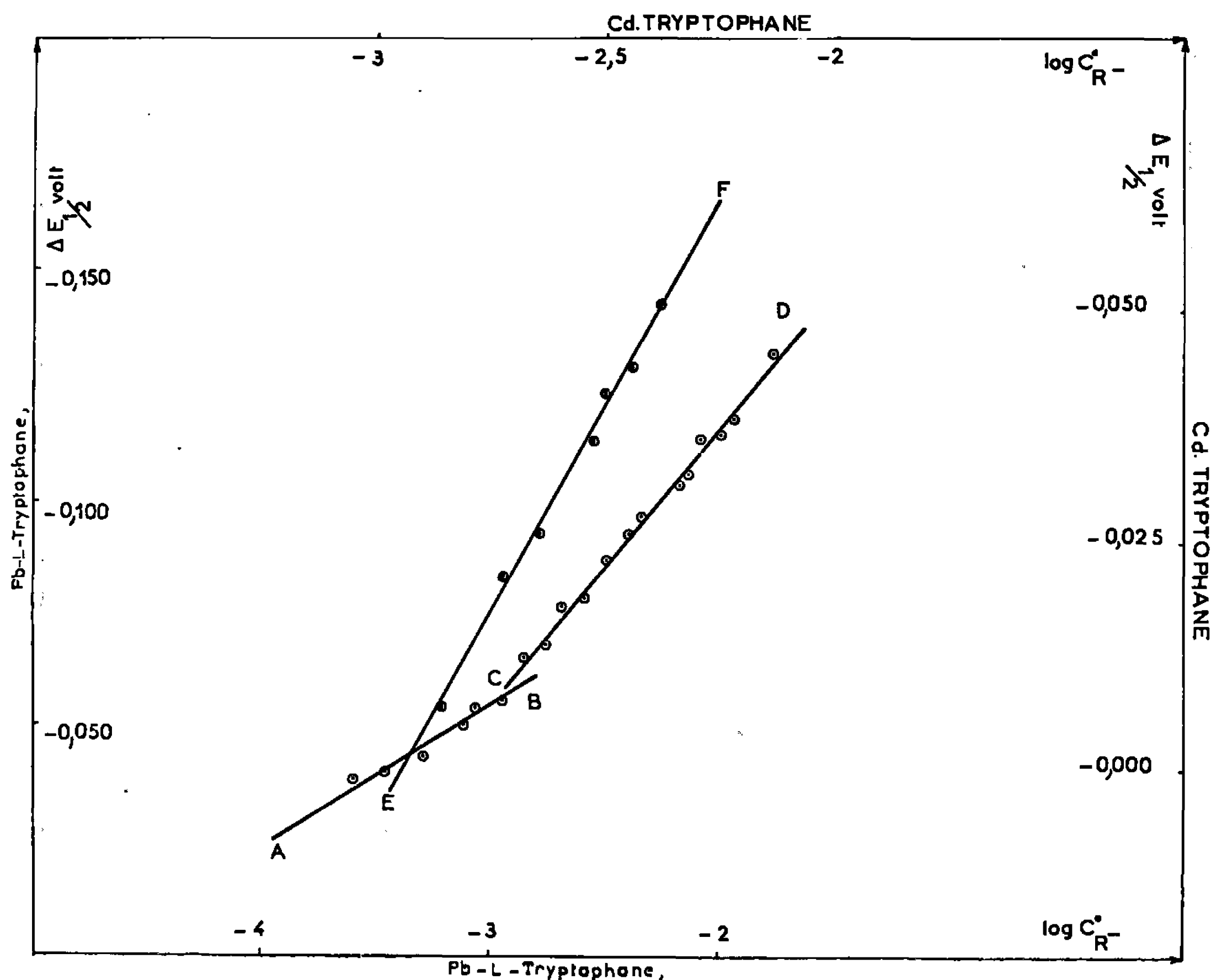


Fig. 1.

- Droites AB, CD : plomb-L-tryptophane,  $\text{KNO}_3$ ;
- Droite EF : cadmium-L-tryptophane,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Pour les mélanges  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -L-tryptophane, en milieu  $\text{KNO}_3$ , 1 M, les décharges observées jusqu'à pH 6,96 sont celles du plomb libre. La chélation n'apparaît qu'au-delà de pH 6,96.

Entre pH 6,96 et 7,91, la fonction (II) est représentée par une droite AB, de pente  $-0,030$ , ce qui correspond à la réduction du composé  $\text{PbR}^+$  (fig. 1). La droite CD de pente  $-0,060$  qui lui succède, de pH 7,91 à 9,41, caractérise le composé  $\text{PbR}_2$ .



Ces deux chélates se dissocient suivant les équilibres (a) et (b). Leurs constantes apparentes de dissociation ont été calculées; les  $pK'_c$  correspondants ont respectivement pour valeur :

$$pK'_c = 4,81 \pm 0,05, \quad pK'_c = 7,85 \pm 0,03.$$

La polarographie ne met pas en évidence le composé  $PbR_2^-$  dans le cas du L-tryptophane et du plomb, métal hexacoordinant. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature relatifs à ce métal et d'autres acides aminés (<sup>1</sup>).

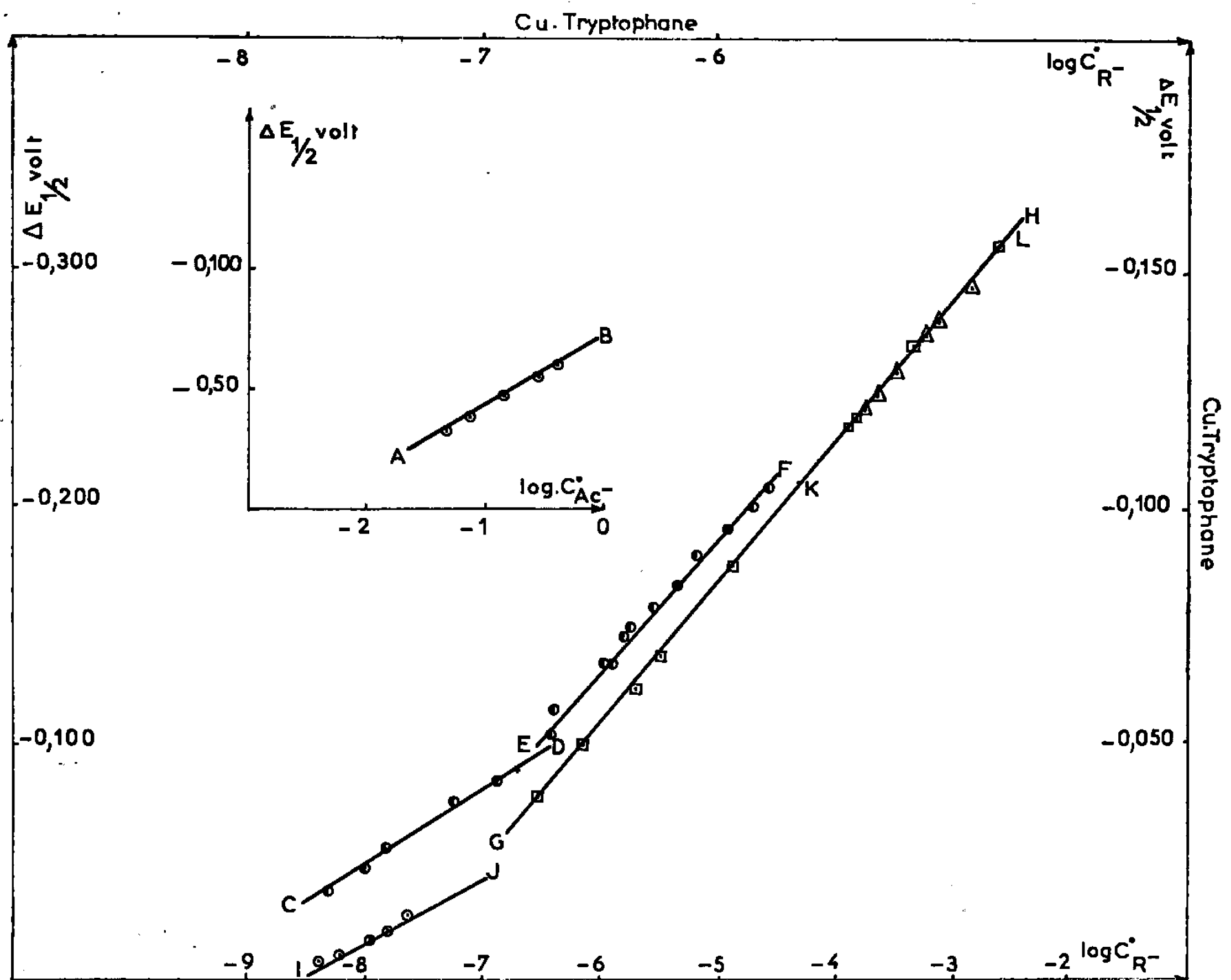


Fig. 2.

- ⊙ Droite AB : cuivre-acide acétique,  $KNO_3$ ;
- Droites CD, EF : cuivre-L-tryptophane,  $KH_2PO_4$ ;
- Droite GH : cuivre-L-tryptophane,  $KNO_3$ -acide acétique;
- Δ⊙ Droites KL, IJ : cuivre-L-tryptophane,  $KNO_3$ .

Une étude semblable du mélange  $CdSO_4$ -L-tryptophane en milieu  $KH_2PO_4$ , 1 M conduit à la caractérisation du seul chélate  $CdR_2^-$ , dont la réduction, réversible, a lieu entre pH 8,86 et 9,75. Le calcul aboutit à  $pK'_c = 8,84 \pm 0,05$  (fig. 1).

L'influence de l'électrolyte support sur le phénomène de décharge se manifeste si  $KH_2PO_4$  est remplacé par  $KNO_3$ , 1 M; une complexation a lieu pour des solutions beaucoup plus acides qu'en milieu  $KH_2PO_4$ .



(pH voisin de 4). La décharge n'étant pas réversible, la nature des composés formés ne peut être précisée.

Cette influence de l'électrolyte support est plus nette encore pour les mélanges  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -L-tryptophane. En milieu  $\text{KNO}_3$ , 1 M, deux chélates sont réduits successivement, de façon réversible :  $\text{CuR}^+$  entre pH 3,25 et 4,19;  $\text{CuR}_2$  entre pH 6,89 et 7,85 (fig. 2). Les  $\text{pK}'_c$  respectifs ont pour valeur

$$\text{pK}'_{c1} = 8,51 \pm 0,03, \quad \text{pK}'_{c2} = 15,75 \pm 0,07.$$

Dans la zone de pH comprise entre 4,19 et 6,89 la réduction d'un tel mélange conduit à deux vagues successives non reproductibles. Le pH varie de façon importante au cours de la décharge.

L'addition d'acide acétique (HAc) à la solution, destiné à tamponner le milieu dans ce domaine de pH, modifie beaucoup les résultats. Les deux vagues mentionnées ci-dessus disparaissent. Un complexe  $\text{CuAc}^+$  est réduit réversiblement entre pH 3,18 et 4,50. Le chélate  $\text{CuR}_2$  lui fait suite, entre pH 4,50 et 9,23 (fig. 2). Les  $\text{pK}'_c$  respectifs ont pour valeur

$$\text{pK}'_{c1} = 2,46 \pm 0,02, \quad \text{pK}'_{c2} = 15,71 \pm 0,02.$$

En milieu  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1 M (remplaçant  $\text{KNO}_3 + \text{HAc}$ ), on retrouve les deux chélates  $\text{CuR}^+$  et  $\text{CuR}_2$  qui sont réduits entre pH 3,97 et 4,68 pour le premier, et entre 4,68 et 6,84 pour le second, sans zone intermédiaire (fig. 2). Dans ce cas, les  $\text{pK}'_c$  ont pour valeurs :

$$\text{pK}'_{c1} = 8,36 \pm 0,03, \quad \text{pK}'_{c2} = 15,17 \pm 0,04.$$

L'influence de l'électrolyte support se fait ainsi sentir aussi sur la valeur des  $\text{pK}'_c$ , plus faible en milieu  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  qu'en milieu  $\text{KNO}_3$ .

*En conclusion*, le L-tryptophane forme avec les ions des métaux cuivre, cadmium et plomb, des chélates dont les constantes apparentes de dissociation se placent dans l'ensemble des constantes des chélates formés par les acides aminés les plus simples tels que le glycolle, l' $\alpha$ -alanine, ou la *d*-isoleucine. Le noyau indole du L-tryptophane semble ainsi ne pas influencer la chélation.

Les  $\text{pK}'_c$  calculés permettent de classer les trois métaux étudiés en fonction de leur affinité à se chélater, dans un ordre qu'on retrouve dans la littérature <sup>(2)</sup> :

$$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}.$$

Enfin, la polarographie permet de mettre en évidence l'importance de l'électrolyte support dans le phénomène de décharge et de façon indubitable l'existence d'un complexe  $\text{CdR}_3^-$ .

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(1) C. B. MONK, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 285, 292 et 297.

(2) MELLOR et MALLEY, *Nature*, 159, 1947, p. 370.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Constante diélectrique et moment dipolaire des liquides associés par liaisons hydrogène. Modification simple de la relation de Debye.* Note (\*) de M. A. BERNARD LINDENBERG, présentée par M. Georges Champetier.

La relation macroscopique de Brown pour l'état liquide, combinée avec le rapport de Fröhlich reliant le moment électrique  $\mu$  à l'état de liquide pur à celui à l'état de vapeur diluée  $\mu_0$ , fournit une expression de la polarisation d'orientation :

$$P_{\text{OR}} = \frac{3(e_0 - e_\infty)}{(e_\infty + 2)^2} = \frac{4}{9} \frac{\pi N}{kT} \mu_0^2$$

permettant d'évaluer la constante diélectrique  $e_\infty$  caractéristique de la polarisation d'induction, si l'on connaît  $e_0$  et  $\mu_0$ .

La formule proposée pour la polarisation molaire d'orientation de l'eau, des alcools et des amides aliphatiques repose sur les deux équations suivantes :

$$(I) \quad \frac{e_0 - e_\infty}{3} \frac{M}{d} = \frac{4}{9} \frac{\pi N}{kT} f \mu^2,$$

$$(II) \quad \frac{f \mu^2}{\mu_0^2} = \left( \frac{e_\infty + 2}{3} \right)^2,$$

où  $\mu$  et  $\mu_0$  désignent les moments dipolaires, en unités Debye, respectivement à l'état de liquide pur et à l'état de vapeur diluée,  $f$  un facteur de corrélation affectant la phase condensée,  $e_0$  la constante diélectrique statique à la fréquence nulle et  $e_\infty$  la constante diélectrique caractéristique de la polarisation d'induction, les autres symboles conservant leur signification usuelle.

Ces deux relations combinées fournissent

$$(III) \quad \frac{3(e_0 - e_\infty)}{(e_\infty + 2)^2} \frac{M}{d} = \frac{4}{9} \frac{\pi N}{kT} \mu_0^2.$$

La relation (I), au facteur  $f$  près, est celle préconisée par G. B. Brown <sup>(1)</sup> en 1940. En partant de considérations purement macroscopiques, l'auteur admet que le champ interne dans un liquide polaire est  $F = E$ , au lieu de  $F = (e_0 + 2)(E/3)$  comme c'est le cas pour le champ de Lorenz utilisé par Debye; on arrive ainsi à formuler la polarisation d'orientation

$$\frac{e_0 - e_\infty}{3} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \frac{\pi N \mu^2}{3kT}$$

qui est l'expression de Debye dans le cas d'un gaz.

La relation (II), au facteur  $f$  près, est celle préconisée par Fröhlich pour relier le moment électrique en phase de liquide pur à celui en phase gazeuse.



L'équation (III) peut être regardée, soit comme une modification de l'expression de Debye :

$$P_{OR} = \frac{3(e_0 - e_\infty)}{(e_0 + 2)(e_\infty + 2)} \frac{M}{d},$$

en affectant celle-ci du quotient  $(e_0 + 2)/(e_\infty + 2)$ ; soit comme un amendement à la relation de Onsager :

$$P_{OR} = \frac{e_0 - e_\infty}{(e_0 + 2)^2} \frac{2e_0 + e_\infty}{e_0} \frac{M}{d},$$

en considérant le quotient  $(2e_0 + e_\infty)/e_0$  égal à 3.

TABLEAU I.

Constante diélectrique d'induction  $e_\infty$  en fonction de la température, d'après la relation (III).

Eau, $\mu_0 = 1,853$ .				Formamide, $\mu_0 = 3,29$ .			
°C.	$\frac{M}{d}$	$e_0$	$e_\infty$	°C.	$\frac{M}{d}$	$e_0$	$e_\infty$
0.....	18,018	87,90	5,615	15.....	39,59	113,5	5,49
10.....	18,021	83,95	5,57	20.....	39,74	111,5	5,495
20.....	18,048	80,18	5,525	25.....	39,89	109,5	5,50
25.....	18,069	78,36	5,50	30.....	40,04	107,5	5,505
30.....	18,094	76,58	5,475	35.....	40,19	105,6	5,51
40.....	18,157	73,15	5,425				
50.....	18,234	69,88	5,375				
$e_\infty = 5,615 - 0,0045.t.$				$e_\infty = 5,475 + 0,001.t.$			
Méthanol, $\mu_0 = 1,7$ .				Éthanol, $\mu_0 = 1,7$ .			
°C.	$\frac{M}{d}$	$e_0$	$e_\infty$	°C.	$\frac{M}{d}$	$e_0$	$e_\infty$
0.....	39,56	37,98 (?)	5,705	0.....	57,14	28,39	5,76
10.....	40,125	35,75	5,635	10.....	57,74	26,68	5,655
20.....	40,48	33,64	5,54	20.....	58,36	25,07	5,545
30.....	40,985	31,65	5,445	30.....	58,99	23,56	5,435
40.....	41,48	29,73	5,35	40.....	59,66	22,14	5,32
50.....	42,005	28,03	5,255	50.....	60,36	20,80	5,21
$e_\infty = 5,73 - 0,0095.t.$				$e_\infty = 5,76 - 0,011.t.$			

TABLEAU II.

Liquides associés montrant une valeur de  $e_\infty$  sensiblement constante, égale à 5,50 à 25°C et à 5,54 à 20°C.

	$\frac{M}{d}$	$e_0$	$\mu_0 \cdot 10^{18}$ (u. é. s.).
Eau.....	18,07	78,30	1,853
Méthanol.....	40,73	32,685	1,70
Éthanol.....	58,68	24,37	—
Propanol- <i>n</i> .....	75,15	20,23	—
Butanol- <i>n</i> .....	91,98	17,53	—
Butanol-iso.....	92,90	17,42	—
Éthylène-glycol.....	55,93	41,20	2,28
Propylène-glycol (20°C).....	73,43	32,00	2,22
Propane-diol-1,2 (20°C).....	72,26	35,00	2,325
Glycérol.....	73,20	42,50	2,66
Formamide.....	39,89	109,50	3,29



TABLEAU III.

Valeurs de  $e_x$  [relation (III)] et de  $\mu^2$  de l'eau et des alcools à l'état liquide, d'après la relation (I) que vérifie la relation (II), en posant  $f = 2$ .

20°C.					
	$\frac{M}{d}$	$e_0$	$e_x$	$e_{x1}$ (littérature).	$\mu^2$ (liquide).
Eau.....	18,05	80,36	5,54	5,2 (3)	3,16.(1,853) <sup>2</sup>
Méthanol.....	40,48	33,64	5,54	5,7 (3)	3,16.(1,7) <sup>2</sup>
Éthanol.....	58,36	25,00	5,54	4,26 »	3,16
Propanol.....	74,79	20,76	5,54	4,3 (4)	3,16
Butanol.....	91,55	17,97	5,54	3,8 »	3,16
Pentanol.....	108,18	15,15	5,30	3,5 »	2,96
Hexanol.....	124,76	13,25	5,12	3,3 »	2,82
Heptanol.....	141,36	11,75	4,935	3,15 »	2,67
Octanol.....	157,74	10,35	4,68	3,03 »	2,48
Nonanol.....	174,38	9,05	4,38	2,94 »	2,26
Décanol.....	191,00	7,85	4,035	2,98 »	2,02
25°C.					
Butanol-1.....	91,98	17,53	5,50	—	9,03 (8,99)
Butanol-2.....	92,36	16,56	5,275	—	8,50 (8,52)
Butanol-3.....	94,92	12,52	4,30	—	6,37 (6,39)
Pentanol-3...i...	109,59	5,82	2,38	—	1,06. (1,7) <sup>2</sup>

D'après la relation (III),  $e_x$  doit conserver une valeur sensiblement constante, égale à 5,5 à 25°C : pour l'eau, les premiers quatre alcools normaux, les glycols éthylénique et propylénique, le propane-diol, le glycérol et la formamide (tableau II).

La valeur ainsi dégagée correspond à celle de  $e_{x1}$  — la constante diélectrique à la fin de la première région de relaxation — expérimentalement déterminée par les auteurs, pour l'eau (2), le méthanol (3), le propanol (5) et le glycol éthylénique (6). Mais les données d'extrapolation de  $e_{x1}$  récemment obtenues pour les alcools normaux par Garg et Smith (4) sont sensiblement inférieures à celles calculées au moyen de la relation (III), en considérant  $\mu_0$  égal à 1,7 pour tous les alcools aliphatiques.

Quant au facteur de corrélation  $f$  affectant les alcools à l'état liquide, sa valeur semble s'élever à 2 sensiblement, comme cela appert de la comparaison de nos résultats de calcul obtenus au moyen de la relation (I) que vérifie la relation (II), avec ceux expérimentalement obtenus par Huyskens (7) pour les alcools butyliques (nombres entre parenthèses, dernière colonne du tableau III). La relation de Brown pour l'état liquide s'écrit alors  $P_{OR} = (e_0 - e_x)/6$ , et le rapport de Fröhlich devient  $\mu^2/\mu_0^2 = (e_x + 2)^2/18$ .

Ainsi, la valeur de  $\mu^2$  des quatre premiers alcools à l'état de liquide pur serait de

$$\left[ \frac{(5,5 + 2)}{3} \right]^2 \frac{(1,7)^2}{2} = 9,03,$$

$\mu$  donc égal à 3 D sensiblement, au lieu de 1,7 à l'état de vapeur diluée.



Pour ce cas particulier, on pourrait valablement retenir l'hypothèse de Barriol (\*), suivant laquelle le moment total de la liaison est représenté, à l'état liquide, par la somme du moment permanent  $\mu_0$  de la liaison O—H à l'état gazeux et du moment induit par le champ de  $\mu_0$  par suite de la polarisation de l'atome d'oxygène lié, et qui est de même sens que  $\mu_0$ . Et ce serait alors, à notre sens, la polarisation de l'oxygène qui contribuerait à la valeur dégagée de  $e_z$  pour l'eau et les alcools.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) *Proc. Phys. Soc.*, 52, 1940, p. 39.

(<sup>2</sup>) J. B. HASTED, D. M. RITSON et C. H. COLIE, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 145.

(<sup>3</sup>) J. A. LANE et J. A. SAXTON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 213, 1952, p. 400.

(<sup>4</sup>) *J. Phys. Chim.*, 69, 1965, p. 1294.

(<sup>5</sup>) S. MIZUSHIMA, *J. Chim. Soc. Japan*, 49, 1928, p. 153.

(<sup>6</sup>) *M. I. T.*, Technical Report, 57, 1953.

(<sup>7</sup>) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 720.

(<sup>8</sup>) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4643.

(Laboratoire de Biochimie physique,  
C. N. R. S., B. P. n° 1018, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Chimiluminescences dans les réactions de la molécule  $N_2(^3\Sigma_u^-)$  sur le benzène et le toluène à la température de 77°K.* Note (\*) de Mlle ODILE DESSAUX, MM. PIERRE GOUDMAND et GUY PANNETIER, présentée par M. Georges Champetier.

Une trempe à la température de l'azote liquide de l'azote activé, permet d'obtenir un gaz exempt d'atomes libres, contenant des molécules électroniquement excitées, particulièrement  $N_2(^3\Sigma_u^-)$ .

Les auteurs ont étudié les réactions lumineuses de ce dernier sur des surfaces de  $C_6H_6$ ,  $C_6D_6$  et  $C_6H_5CH_3$  gelés à 77°K. Avec le benzène, une phosphorescence inconnue et la fluorescence de  $C_6H_6$  sont observées; le toluène entraîne la fluorescence du radical  $C_6H_5CH_2$ . Ces résultats sont interprétés par la formation initiale d'un complexe d'addition triplet, de l'hydrocarbure avec  $N_2(^3\Sigma_u^-)$ , stable dans le cas de  $C_6H_6$  instable avec  $C_{10}H_8$ .

INTRODUCTION. — La réactivité de l'azote actif trouve son origine dans plusieurs entités réactionnelles <sup>(1)</sup> : principalement l'atome dans son état fondamental ( $^4S$ ), la molécule  $N_2$  à l'état triplet ( $^3\Sigma_u^-$ ) et à l'état fondamental ( $^1\Sigma_g^+$ ) vibrationnellement excité : l'approche des étapes élémentaires des réactions de l'azote actif est donc toujours compliquée par les interférences dues à la pluralité des espèces réagissantes; en particulier le problème du transfert d'énergie triplet de  $N_2(^3\Sigma_u^-)$  à des molécules aromatiques, dont les états triplets sont aisément accessibles, ne peut être traité d'une manière univoque en présence de l'action parallèle de  $N(^4S)$ .

AZOTE MOLÉCULAIRE ACTIVÉ. — L'azote actif est obtenu par passage en régime dynamique sous une pression  $\sim 2$  torr de  $N_2$  très pur <sup>(\*)</sup> dans une cavité hyperfréquence <sup>(1)</sup>. Le gaz jaune résultant est soumis à deux trempes successives à la température de 77°K; il perd sa couleur caractéristique de la présence de  $N(^4S)$  <sup>(1)</sup>; les seules espèces actives présentes sont alors  $N_2(^3\Sigma_u^-)$  (et peut-être  $N_2(^1\Pi_g)$ ) et  $(^1\Sigma_g^+)$  <sup>v. élevé</sup>.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — A. *Généralités*. — 1° Les réactions de l'azote activé sur le benzène ont déjà fait l'objet de trois publications [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>] : celles-ci concernent l'analyse chimique des produits de réactions et conduisent à des conclusions non concordantes. Aucun phénomène lumineux n'est signalé.

2° Les produits suivants ont été utilisés :

Benzène : Prolabo R. P., Merck p. p. a, Eastman « spectrograde »; ceux-ci ont été purifiés par recristallisations partielles répétées; le dernier cité a également été soumis à une purification très poussée par chromatographie gazeuse <sup>(5)</sup>. L'analyse par cette méthode a également prouvé que deux des benzènes commerciaux utilisés ne contenaient pas d'impuretés communes.

Benzène deutéré : fourni par le C. E. A.



Naphtalène : Merck pour scintillation. Toluène Merck p. p. a. bidistillé.

3° Aucune flamme ne peut être détectée en phase gazeuse; à la température de l'azote liquide des luminescences sont mises en évidence. Ces dernières présentent les caractéristiques suivantes :

*a.* Apparaissant par action de l'azote actif, elles subsistent sans variations sensibles d'intensité lorsque seules les espèces moléculaires actives de l'azote réagissent.

*b.* Elles se produisent soit par mélange de l'azote et de l'hydrocarbure en phase gazeuse, soit par réaction de  $N_2$  excité sur le benzène ou le toluène préalablement gelés à la température de 77°K.

*c.* Avec le benzène, la luminescence est bleue et présente les caractéristiques d'une phosphorescence de durée de vie  $> 10$  s; au contraire dans le cas du toluène, l'émission verte disparaît très rapidement dès la fin de l'excitation du gaz réactif.

*d.* Après 3 h de réaction d'azote moléculaire excité sur le benzène on obtient au réchauffement du réacteur, un liquide parfaitement limpide dont le spectre infrarouge ne présente que les bandes caractéristiques de  $C_6H_6$ . Dans des conditions identiques le toluène donne lieu à la formation d'un dépôt brunâtre.

**B. Observations spectroscopiques.** — 1° *Benzène.* — Le spectre de phosphorescence se présente sous forme de bandes très diffuses. Leur largeur et leurs intensités ne sont pas reproductibles. Nous n'avons pu dégager de façon précise quels facteurs en étaient responsables : il apparaît que des modifications de la *surface du solide* en soient à l'origine, le spectre semblant plus intense et mieux résolu lorsque la surface est fraîchement formée.

Ce spectre se compose d'une première bande très faible vers 3 585 Å ( $\sim 27\,870\text{ cm}^{-1}$ ) suivie de plusieurs autres dont les principales vers l'extrémité violette sont consignées dans le tableau I. Dans le cas de  $C_6D_6$  un spectre moins intense ne permet pas l'observation de la première bande; pour les autres, un déplacement isotopique est clairement mis en évidence (*cf.* tableau I). Ces émissions s'étendent dans le rouge jusqu'à  $\sim 20\,000\text{ cm}^{-1}$ , de plus en plus diffuses.

TABLEAU I.

$C_6H_6$ .		$C_6D_6$ .	
$\lambda(\text{Å})$ .	$\text{cm}^{-1}$ .	$\lambda(\text{Å})$ .	$\text{cm}^{-1}$ .
3 702	27 005	3 685	27 129
3 740	26 730	—	—
3 847	25 987	3 821	26 164
3 934	25 412	3 910	25 568
4 036	24 770	4 020	24 870
4 145	24 119		



La fluorescence du benzène : transition  ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ , apparaît également faiblement.

Dans des conditions identiques, une dilution  $10^{-3}$  M de naphthalène dans le benzène entraîne les émissions de fluorescence et de phosphorescence de  $C_{10}H_8$  qui se substituent complètement aux émissions précédentes.

2<sup>e</sup> *Toluène*. — Quatre bandes larges sont observées :

4 638 Å . . . . .	21 555 cm <sup>-1</sup>	F	4 754 Å . . . . .	21 030 cm <sup>-1</sup>	T. F.
4 860 » . . . . .	20 570 »	f	4 972 » . . . . .	20 107 »	f

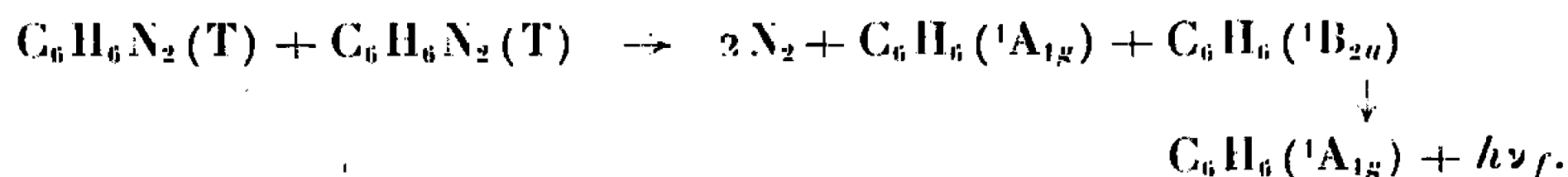
Il s'agit des bandes de fluorescence du radical benzyle ( $C_6H_5CH_2\cdot$ ) mises en évidence par M. Vacher et Y. Lortie (<sup>3</sup>), puis L. Grajcar et S. Leach (<sup>4</sup>).

INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSIONS. — 1<sup>o</sup> *Origine du spectre de phosphorescence*. — Une émission d'une telle durée implique une transition interdite du type triplet  $\rightarrow$  singulet. On peut éliminer l'interprétation d'un transfert d'énergie triplet de  $N_2({}^3\Sigma_u^-)$  à une impureté : les spectres obtenus avec les différents réactifs sont tous identiques.

Dans ces conditions l'émetteur semble être un produit de la réaction de  $N_2({}^3\Sigma_u^-)$  sur  $C_6H_6({}^1A_{1g})$ . L'apparition de la fluorescence du benzène laisse penser que le responsable de la phosphorescence est aussi à l'origine de la formation de  $C_6H_6({}^1B_{2u})$ . Cette hypothèse nous suggère le mécanisme suivant :



Ce complexe formé dans une réaction du type solide-gaz, peut se comporter comme une molécule diluée dans une matrice de benzène et être à l'origine d'une phosphorescence vers un état singulet instable et d'une fluorescence retardée (<sup>5</sup>) du benzène :

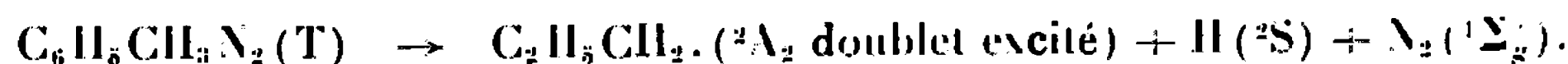


L'énergie de  $N_2({}^3\Sigma_u^-)$ , 50 200 kayzers, est suffisante pour rendre ces processus thermodynamiquement possibles.

Les considérations ci-dessus sont confirmées par les résultats préliminaires d'une étude en cours, par des méthodes analytiques fines sur les produits de la réaction : en particulier une étude chromatographique ne semble pas indiquer la formation de traces d'un nouveau composé.

D'autre part l'observation d'un transfert d'énergie triplet au naphthalène (les seules luminescences émises sont celles de  $C_{10}H_8$ ) étaye les hypothèses précédentes.

2<sup>o</sup> *Fluorescence du radical benzyle*  $C_6H_5CH_2\cdot$ . — Par analogie avec le cas précédent, nous proposons la formation initiale d'un complexe d'addition à l'état triplet. Ce dernier beaucoup plus instable que celui supposé dans le cas de  $C_6H_6$  se dissocierait rapidement suivant :





Cette supposition devra être confrontée avec l'étude cinétique des luminescences.

Ce travail préliminaire sera complété par des réalisations expérimentales de même type sur des dérivés du benzène purs ou très dilués dans des solvants. La mise en évidence d'inhibiteurs aux luminescences fournira également de précieux renseignements sur les mécanismes de transfert d'énergie.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) P. GOUDMAND, *Thèse*, Paris, 1965.

(<sup>2</sup>) R. J. STRUTT, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 88, 1913, p. 539.

(<sup>3</sup>) P. M. ARANOVITCH et B. MIKHAILOV, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otd. Khim. Nauk.*, 544, 1956.

(<sup>4</sup>) H. A. DEWHURST, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1976.

(<sup>5</sup>) M. VACHER et Y. LORTIE, *J. Chim. Phys. Fr.*, 56, 1959, p. 732.

(<sup>6</sup>) L. GRAJCAR et S. LEACH, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1014.

(<sup>7</sup>) S. LEACH et E. MIGIRDICYAN, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Masson, Paris, 1966.

(\*) Qualité U Air Liquide.

(<sup>9</sup>) Sur Aérograph 700. La Société Aérograph a effectué cette purification.

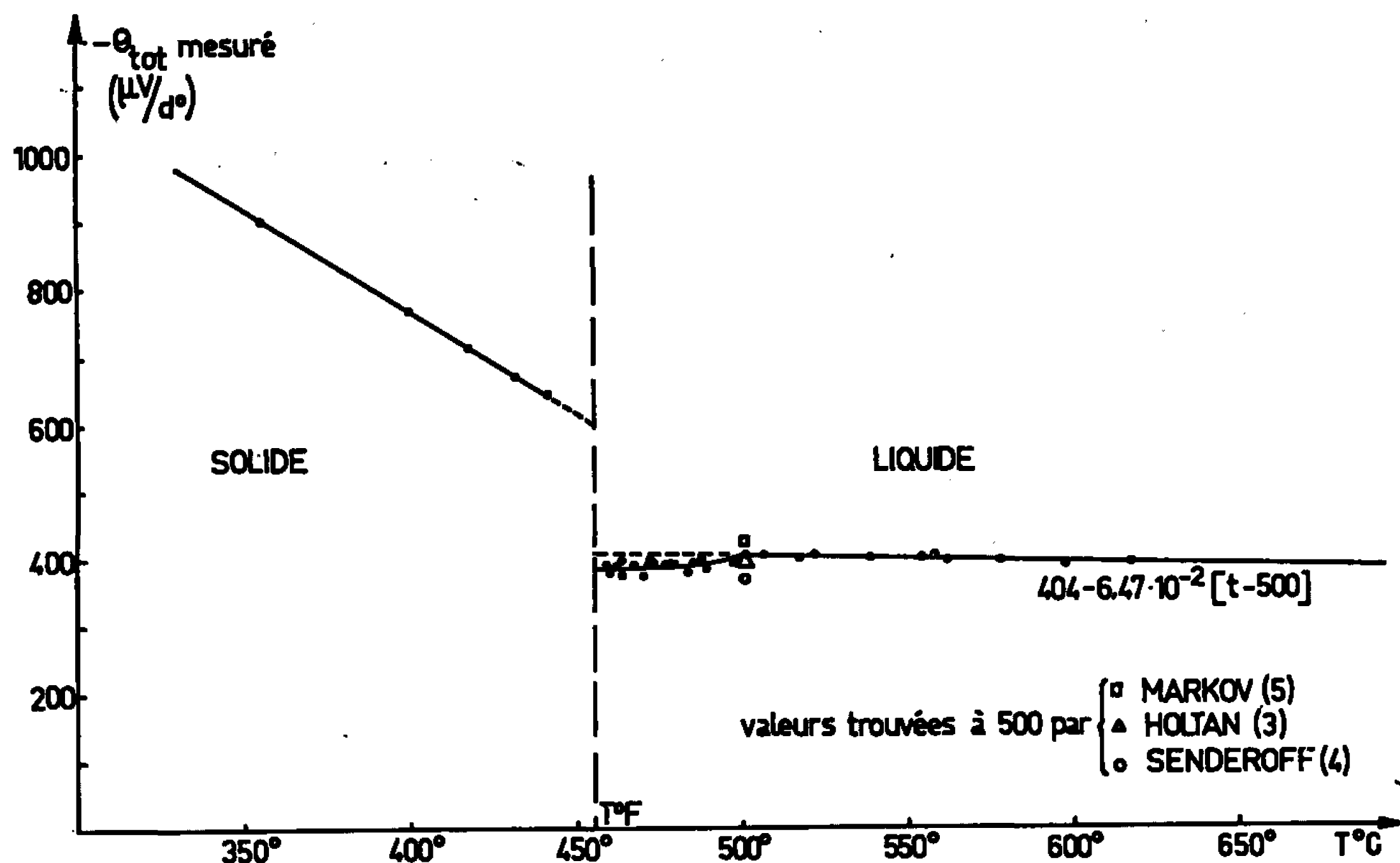
(Laboratoire de Chimie X,  
Faculté des Sciences de Paris,  
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5<sup>e</sup>.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Variation à la fusion, et dans l'état liquide, du pouvoir thermoélectrique des halogénures d'argent.* Note (\*) de M<sup>me</sup> JOSETTE DUPUY et M. JEAN RUCH, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude de la variation, en fonction de la température, du pouvoir thermoélectrique du chlorure d'argent permet de mettre en évidence l'influence de la covalence du sel sur les chaleurs de transfert dans l'état liquide; à la fusion, les variations non nulles des chaleurs de transfert sont dans le sens des variations des entropies de fusion et des énergies d'activation de conductibilité.

Le montage utilisé a été décrit (1). La non-stœchiométrie du chlorure d'argent, due à sa sensibilité photochimique, facilite, avec l'apparition d'un gradient de température, l'établissement d'un gradient de concentration en  $\text{Ag}^+$ . Les résultats après barbotage d'acide chlorhydrique puis d'argon sont reproductibles à  $\pm 3 \mu\text{V}/\text{degré}$ . Nous avons, par analogie



avec l'étude de  $\text{AgBr}$ , examiné le comportement à la fusion du pouvoir thermoélectrique de la thermopile  $\text{Ag}_T/\text{AgCl}_{T+\Delta T}/\text{Ag}$  et sa variation dans le liquide (*fig.*). Il en résulte que : le pouvoir thermoélectrique  $\theta$  de  $\text{AgCl}$  est, comme pour la plupart des composés ioniques, négatif par rapport aux conventions admises; il ne présente pas d'hystérésis à la fusion; sa variation avec la température dans le solide est importante, mais cependant linéaire sur un domaine de  $100^\circ\text{C}$  avant le point de fusion; sa variation  $\Delta\theta$  lors de la fusion est de l'ordre de  $-215 \mu\text{V}/\text{degré}$  et l'on a [(1), (2)] :

$$|\Delta\theta_{\text{AgCl}}| = 215 \mu\text{V}/\text{degré} > |\Delta\theta_{\text{AgBr}}| = 50 \mu\text{V}/\text{degré} > |\Delta\theta_{\text{AgI}}| = 10 \mu\text{V}/\text{degré}.$$



Des résultats antérieurs [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)] pour AgCl liquide sont donnés sur la figure. A 500°C, notre mesure est en accord avec celle de Holtan (<sup>3</sup>). Cependant, à partir de cette température,  $\theta$  n'est pas constant, sa variation est donnée par l'équation  $\theta = 404 - 6,47 \cdot 10^{-3} (t - 500)$ ,  $t$  en degrés centigrades.

L'approximation de Wagner, corrigée par Pitzer (<sup>6</sup>), appliquée au calcul de la contribution hétérogène pour AgCl dans les thermopiles : Ag/AgCl/Ag (I) et C/Cl<sub>2</sub>/AgCl/Cl<sub>2</sub>/C (II), conduit à l'identité de leur contribution homogène. On peut relier le pouvoir thermoélectrique total de la cellule II au coefficient de température de la pile de formation Ag/AgCl/Cl<sub>2</sub> (<sup>7</sup>), par la relation  $\theta_I - \theta_{II} = - (d\Delta E/dT)_{\text{isoth}}$ , en négligeant les contributions du métal M et du carbone. Nous obtenons  $\theta_{II} = -693 \pm 10 \mu\text{V/deg}$ , alors que Senderoff (<sup>4</sup>) et Fischer (<sup>10</sup>) trouvent  $-667 \pm 17 \mu\text{V/deg}$ .

TABLEAU I.

		Tables ( <sup>11</sup> ).	Kobayashi ( <sup>12</sup> ).
(I)	$S_{\text{Ag}^+ \text{ (sel)}}$ (u. e.).....	21,80	21,94
	$\theta_{\text{hétér}}$ { (u. e.).....	— 5,61	— 5,75
	{ ( $\mu\text{V/deg}$ ).....	—243	—249
	$S_{\text{Ag}^+ \text{ (métal)}}$ (u. e.).....	—	—
		16,19	
(II)	$S_{\text{Cl}^- \text{ (sel)}}$ (u. e.).....	18,55	18,69
	$\theta_{\text{hétér}}$ { (u. e.).....	— 12,30	— 12,16
	{ ( $\mu\text{V/deg}$ ).....	—533	—527
	$S_{\text{Cl}_2}$ (u. e.).....	—	—
		61,7	
	$\theta_{\text{hom}}$ (I) ( $\mu\text{V/deg}$ ).....	—161	—155
	$\theta_{\text{hom}}$ (II) ( $\mu\text{V/deg}$ ).....	—160	—166

AgCl présente, tout comme AgBr, des anomalies de chaleur spécifique avant le point de fusion. Nous avons calculé pour 500°C,  $\theta_{\text{hom}}$  pour les deux cellules (tableau I), à partir des chaleurs spécifiques des tables (<sup>11</sup>) et celles mesurées par Kobayashi (<sup>12</sup>).

L'approximation de Wagner, avec correction de masse, représente ainsi dans le cas des halogénures d'argent, une base valable pour le calcul de la contribution de l'interface au pouvoir thermoélectrique total. Nous obtenons alors la variation avec la température de  $\theta_{\text{hom}}$  donnée par  $\text{TF}\theta_{\text{hom}} = - \sum t_k Q'_k$ , où  $t_k$  et  $Q'_k$  représentent respectivement le nombre et la chaleur réduite de transport de l'espèce  $k$ . Si le sel fondu est complètement dissocié, les relations  $t_{\text{M}^+} + t_{\text{X}^-} = 1$  et  $Q'_{\text{M}^+} + Q'_{\text{X}^-} = 0$  entraînent  $\text{TF}\theta_{\text{hom}} = -Q'_{\text{M}^+}$ .

Le tableau II donne la variation pour AgCl, des contributions homogènes et hétérogènes de  $\theta$  à partir de 500°C, comme pour AgBr,  $\text{TF}\theta_{\text{hom}}$  est constant.



Les valeurs de  $Q_{Ag^+}^*$  pour les trois halogénures sont données dans le tableau III et vont croissant du chlorure à l'iodure. Les chaleurs réduites de transport varient en sens inverse des énergies d'activation apparentes de conductibilité. Elles augmentent avec la covalence du sel, qu'on peut traduire par la différence des électronégativités des ions. Les variations de  $TF\theta_{hom}$  à la fusion ne sont jamais nulles pour cette classe de composés. Nous donnons tableau IV leurs valeurs et les principales grandeurs susceptibles de contribuer à leur variation.

TABLEAU II.

	<i>t</i> (°C).					
	500,6.	506,1.	521,6.	554,5.	578,4.	597,3.
— $\theta$ total ( $\mu V/\text{degré}$ ) . . . . .	409	408	405	402	399	393
— $\theta_{het}$ ( $\mu V/\text{degré}$ ) . . . . .	249,4	249,8	250,3	251,9	253,3	253,9
— $TF\theta_{hom}$ (kcal/mole) . . . . .	2,84	2,84	2,83	2,86	2,86	2,79

TABLEAU III.

	AgCl.	AgBr.	AgI.	AgNO <sub>3</sub> .
Énergie de réseau (kcal/mole) . . . . .	214	211	208	190
Polarisabilité de $X^-$ ( <sup>14</sup> ) ( $\text{\AA}^3$ ) . . . . .	2,96	4,16	6,43	3,93
Différences d'électronégativité $x_X - x_{M^+}$ . . . . .	1,2	1	0,6	—
— $TF\theta_{hom}$ (kcal/mole) . . . . .	2,8	3,6 (*)	4,9	1,7
Énergie d'activation apparente de conductibilité à $T = 1,1 T_F$ . . . . .	1,29 ( <sup>12</sup> )	1,20	0,96 ( <sup>13</sup> )	3,2

(\*) Une correction doit être apportée dans la Note (1) : les valeurs de  $TF\theta_{hom}$  dans la dernière colonne du tableau doivent être multipliées par 10.

TABLEAU IV.

	AgCl.	AgBr.	AgI.
Énergie d'activation apparente de conductibilité (kcal/mole) . . .	1,29	1,20	0,96
— $TF\Delta\theta_{hom}$ (kcal/mole) . . . . .	4,5	2,1	1,2
$\Delta S_f$ (u. e.) . . . . .	4,23	3,16	2,7
$\frac{\Delta V_f}{V_s}$ (%) . . . . .	8,9	8,2	—
$\Delta\sigma$ conductibilité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) . . . .	3,7 [( <sup>14</sup> ), ( <sup>15</sup> )]	2,4 [( <sup>14</sup> ), ( <sup>15</sup> )]	$\sim 0$ [( <sup>16</sup> ), ( <sup>17</sup> )]

Il nous semble raisonnable de conclure, sur la base de la théorie de Wirtz des chaleurs de transport dans le réseau ionique solide, que ces variations sont liées à l'apparition à la fusion, d'une très grande fraction de sites vacants dans le réseau ionique avec des énergies de création différentes. Dans le pseudo-réseau liquide cependant, la représentation



cinétique des chaleurs de transport pour les halogénures d'argent ne semble pas être vérifiée.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

- (<sup>1</sup>) J. RUCH et J. DUPUY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 957.
- (<sup>2</sup>) A. KVIST, A. RANDSALU et I. SVENSSON, *Z. Naturf.*, 21 a, 1966, p. 184.
- (<sup>3</sup>) H. HOLTAN, *Proc. Kon. Ned. Akad. V. Wet.*, B 56, 1953, p. 498.
- (<sup>4</sup>) S. SENDEROFF et R. I. BRETZ, *J. Elect. Soc.*, 109, 1962, p. 56.
- (<sup>5</sup>) B. F. MARKOV, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 108, 1956, p. 115.
- (<sup>6</sup>) K. S. PITZER, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 147.
- (<sup>7</sup>) J. LEONARDI et J. BRENET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 113.
- (<sup>8</sup>) a. H. REINHOLD et A. BLACHNY, *Z. Elektroch.*, 30, 1933, p. 290; b. P. MAZUR, *J. Chem. Phys.*, 58, 1954, p. 59.
- (<sup>9</sup>) R. H. DETIG et R. H. ARCHER, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 661.
- (<sup>10</sup>) W. FISCHER, *Z. Naturf.*, 21 a, 1966, p. 281.
- (<sup>11</sup>) K. KOBAYASHI, *Sc. Rpl. of Tohoku Univ. Sendai Japan*, 34, 2, 1950, p. 112.
- (<sup>12</sup>) M. C. BELL et S. N. FLENGAS, *J. Elect. Chem. Soc.*, 111, 5, 1964, p. 569.
- (<sup>13</sup>) Valeurs calculées à partir des mesures de  $k$  et  $\lambda$ . A. KLEMM dans *Molten Salts Chemistry* (Ed. Blander).
- (<sup>14</sup>) J. R. TESMANN, A. KAHN et W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 890.
- (<sup>15</sup>) J. TELTOW, *Ann. Physik*, 5, 1950, p. 63 et 71.
- (<sup>16</sup>) W. JOST, *Diffusion in Solids, liquids, gases*, 1960.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide,  
Faculté des Sciences,  
1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)



1916  
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 262 (23 mai 1966).

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique des ions perchlorate et nitrate au sein du nitrométhane*. Note (\*) de MM. **GEORGES CAUQUIS** et **DENIS SERVE**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxydation électrochimique des ions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$  au sein du nitrométhane a été étudiée : le spectre de résonance paramagnétique électronique du radical  $\text{ClO}_2$  a été enregistré et les phénomènes accompagnant l'oxydation de l'ion nitrate ont été analysés.

Nous avons montré dans une publication antérieure <sup>(1)</sup> que le nitrométhane était un solvant permettant d'atteindre des potentiels relativement anodiques à l'électrode de platine poli. C'est ainsi que l'utilisation de divers perchlorates 0,1 M comme électrolyte indifférent permet d'atteindre 3 V (courbe *aa'*, *figure*) par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl <sup>(1)</sup>, soit environ 2,6 V par rapport à l'électrode au calomel saturé fonctionnant en milieu aqueux. En revanche, les solutions de nitrates d'ammoniums quaternaires 0,1 M ne permettent pas de dépasser 2,1 V par rapport au système Ag/AgCl (auquel nous nous référerons uniquement dans la suite).

Nous nous sommes proposés d'élucider les réactions responsables de ces limites anodiques.

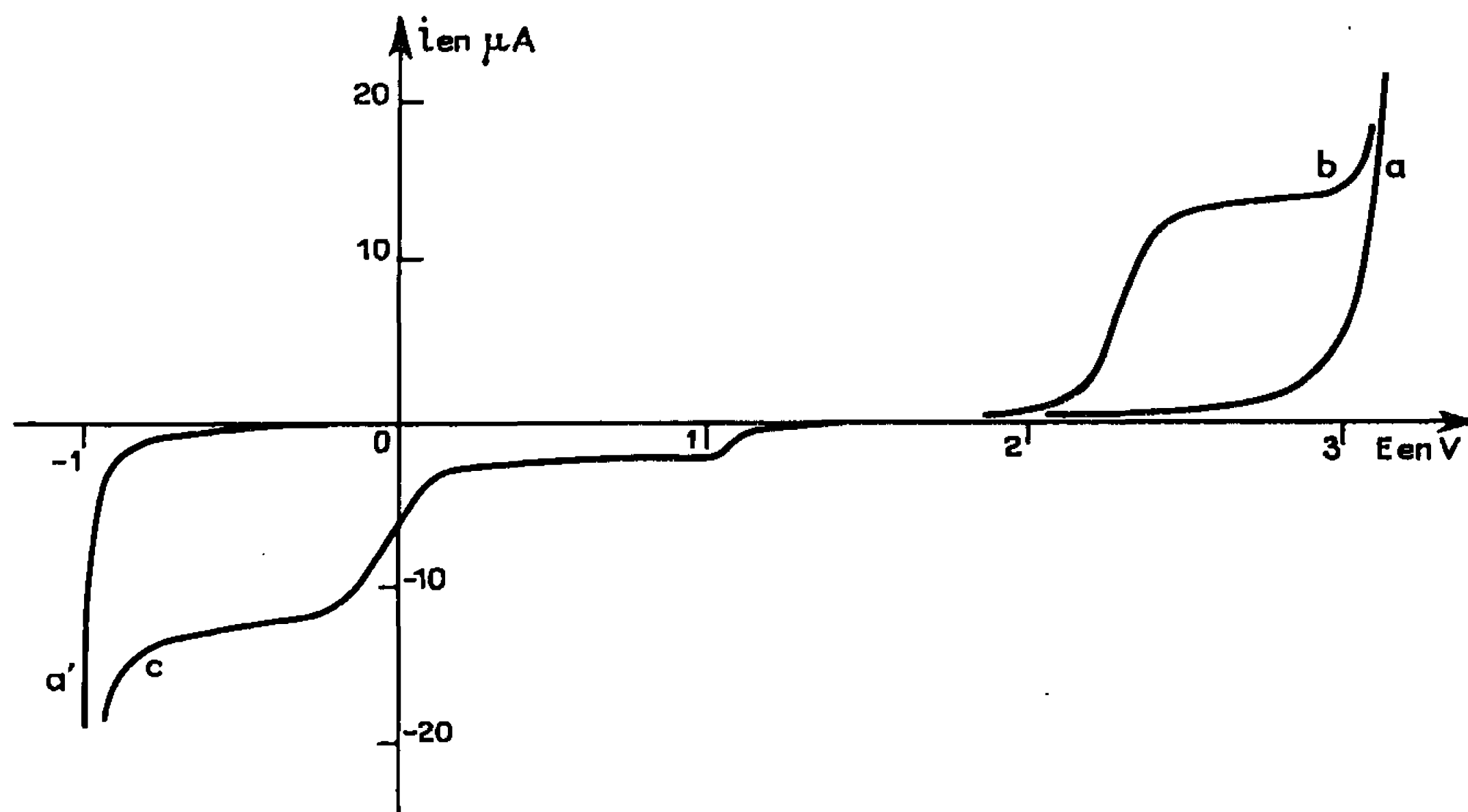
En milieu perchlorate, trois espèces peuvent être oxydées simultanément : le nitrométhane, l'eau résiduelle et l'ion  $\text{ClO}_4^-$ . Si l'apparition vers 2,5 V d'une vague anodique due à l'eau nécessite que cette dernière soit en concentration relativement élevée <sup>(1)</sup>, il n'en apparaît pas moins que cette impureté s'oxyde effectivement sur la limite anodique du milieu perchlorate même si sa concentration est de l'ordre de  $10^{-3}$  M. Ce fait est mis en évidence par l'apparition de protons, caractérisés par leur vague de réduction et leur dosage par une base <sup>(1)</sup>.

Simultanément, on observe cependant l'oxydation des ions perchlorate en radical  $\text{ClO}_2$  comme l'ont déjà observée Maki et Geske au sein de l'acétonitrile <sup>(2)</sup>. Ce radical est aisément mis en évidence par résonance paramagnétique électronique après désoxygénation de la solution par l'argon à condition d'effectuer l'oxydation anodique sur platine à l'intérieur de la cavité résonnante du spectromètre grâce à un dispositif qui a été précédemment décrit <sup>(3)</sup>. Le spectre enregistré présente quatre raies d'intensités sensiblement égales résultant du couplage de l'électron célibataire avec les atomes  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  avec une constante de couplage de 17,5 Gs, valeur voisine de celle qui fut déterminée par Maki et Geske <sup>(2)</sup> dans le cas des solutions dans l'acétonitrile. Il semble que le radical  $\text{ClO}_2$  soit plus stable dans le nitrométhane que dans ce dernier solvant. En tous cas, l'enregistrement très aisé de son spectre dès 3,4 V montre que l'oxyda-



tion des ions perchlorate contribue à limiter le domaine d'électroactivité du milieu.

La limite en oxydation des milieux nitriques apparaissant à un potentiel inférieur à celui de l'oxydation des perchlorates, il a été possible d'analyser les phénomènes correspondants en traçant à l'aide d'une électrode de platine à disque tournante la courbe voltampérométrique d'une solution de nitrate de tétraéthylammonium  $2 \cdot 10^{-3}$  M dans du nitrométhane contenant du perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M comme électrolyte indifférent (courbe *b*, figure). L'application du critère de Levich <sup>(1)</sup> à cette courbe montre qu'il s'agit d'un processus électrochimique lent <sup>(2)</sup>,



la hauteur du palier de la vague étant toutefois proportionnelle à la concentration  $C$  en ions  $\text{NO}_3^-$  et contrôlée par la seule diffusion. Le potentiel de demi-vague est sensible au conditionnement de l'électrode : il varie entre 2,285 V pour une électrode précathodisée et 2,335 V pour une électrode préanodisée. La pente des droites  $\log i = f(\log C)$ , égale à 0,8, suggère que la réaction est du premier ordre par rapport à l'ion  $\text{NO}_3^-$ . D'autre part, le processus apparaît comme irréversible <sup>(3)</sup> au cours d'une voltamétrie cyclique <sup>(4)</sup> effectuée à 10 V/mn et aucun signal n'a été décelé par résonance paramagnétique électronique. Ces derniers résultats semblent exclure l'éventuelle formation du radical  $\text{NO}_2$ , à moins que celui-ci n'ait une durée de vie particulièrement faible.

On peut par contre envisager une oxydation du type



semblable à celle qui fut décelée par Delarue <sup>(5)</sup> sur la limite anodique de l'eutectique  $\text{LiNO}_3\text{—NaNO}_3\text{—KNO}_3$  fondu. De fait, on observe un



dégagement gazeux à l'anode mais, en revanche, le bilan coulométrique d'une oxydation effectuée au potentiel contrôlé de 2,55 V ne met en évidence que la perte d'un électron par ion  $\text{NO}_2^-$ . Après cette oxydation, la solution, demeurée incolore, présente en outre une courbe voltampérométrique (courbe *c*, *figure*) comportant deux vagues successives ( $E_{1/2} = 1,05$  et  $-0,05$  V) ne correspondant pas à l'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$  qui, sous la forme de son fluoroborate (\*), se réduit dans le même milieu avec un potentiel de demi-vague de 1,580 V. On constate aisément que ces deux vagues doivent en fait être attribuées respectivement à l'anhydride  $\text{N}_2\text{O}_5$  (") et à l'acide nitrique, ce qui s'explique bien si l'on admet qu'à l'oxydation proprement dite (I) se superposent les réactions concurrentes suivantes :



La première d'entre elles fait intervenir l'eau résiduelle dont l'élimination complète est impossible, contrairement au cas des milieux de nitrates fondus portés vers 200°. D'ailleurs, cette eau résiduelle peut également réagir avec l'anhydride issu de la réaction (III).

Ces deux réactions soustraient chacune à l'oxydation un ion  $\text{NO}_2^-$  par ion  $\text{NO}_2^+$  formé et rendent compte, par conséquent, du résultat coulométrique cité précédemment. En ce qui concerne la réaction (II), ce fait résulte de la fixation d'un ion  $\text{NO}_2^-$  par chaque proton libéré : l'acide nitrique est en effet un acide faible non dissocié dans le nitrométhane (10).

L'existence de la réaction rapide (III) est confirmée par le fait qu'au cours de l'addition d'ions  $\text{NO}_2^-$  à une solution de fluoroborate de nitronium, la vague de réduction de l'ion  $\text{NO}_2^+$  disparaît au profit d'une vague située à 1,05 V et identique à celle de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

A condition d'opérer sur une solution concentrée en ion nitrate ( $5 \cdot 10^{-2}$  M, par exemple) le produit principal résultant de l'oxydation est en définitive  $\text{N}_2\text{O}_5$ , stable en milieu nitrométhane anhydre, alors que dans les nitrates fondus [(7), (11)] le produit final est toujours l'oxyde  $\text{NO}_2$  résultant vraisemblablement de la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Cette obtention de solutions de  $\text{N}_2\text{O}_5$  dans le nitrométhane est sans doute à rapprocher des résultats de Schmidt et de Stange (12) qui supposaient avoir obtenu également cet anhydride au cours d'électrolyses de solutions de nitrate d'argent ou de cadmium *dans l'acétonitrile*, sans toutefois étayer cette hypothèse par le tracé des courbes voltampérométriques. Nous avons effectivement mis en évidence l'oxydation de l'ion  $\text{NO}_2^-$  dans ce solvant [ $E_{1/2} = 1,76$  V par rapport à la référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}$  M (13)]. Toutefois, les oxydations à potentiel contrôlé s'accompagnent de colorations et les phénomènes semblent plus complexes que dans le nitrométhane.

L'étude détaillée du comportement électrochimique des ions  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^+$  et  $\text{NO}_2$  sera présentée dans une publication ultérieure, ainsi que les résultats relatifs au pouvoir nitrant des solutions provenant de l'oxyda-



tion des nitrates au sein du nitrométhane, pouvoir nitrant qui a déjà été mis en évidence par l'obtention de divers dérivés nitrés aromatiques.

Au cours du présent travail, il a été possible, d'autre part, de caractériser par leur vague de réduction les ions  $\text{NO}_2^+$  formés lors de l'addition d'acide sulfurique concentré à une solution d'acide nitrique dans le nitrométhane à des concentrations inférieures à  $10^{-2}$  M. Ce résultat met en relief la sensibilité que présentent les méthodes électrochimiques pour déceler la présence de l'espèce nitrante  $\text{NO}_2^+$  dans les solutions organiques. Il est à comparer aux observations de Olah et coll. <sup>(14)</sup> qui signalent ne pas pouvoir détecter l'ion nitronium pour des concentrations en acides inférieures à 20 % lorsqu'ils utilisent les spectrométries Raman ou infrarouge.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(<sup>1</sup>) G. CAUQUIS et D. SERVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.

(<sup>2</sup>) A. H. MAKI et D. H. GESKE, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1356.

(<sup>3</sup>) J.-P. BILLON, G. CAUQUIS et J. COMBRISSE, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 374.

(<sup>4</sup>) V. G. LEVICH, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1962, chap. 6.

(<sup>5</sup>) Les termes *leni* et *irréversible* sont utilisés ici conformément aux recommandations de G. Chariot, J. Badoz-Lambling et B. Trémillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959, p. 8.

(<sup>6</sup>) Pour une mise au point sur cette méthode, voir Z. GALUS, H. Y. LEE et R. N. ADAMS, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 1963, p. 17.

(<sup>7</sup>) G. DELARUE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1254 et Mémoire en préparation.

(<sup>8</sup>) Le Docteur Olah a aimablement mis à notre disposition un échantillon de fluoroborate de nitronium.

(<sup>9</sup>) Cet anhydride a été préparé selon H. Hackspill et J. Besson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 479.

(<sup>10</sup>) C. P. WRIGHT, D. M. MURRAY-RUST et Sir H. HARTLEY, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 199. Cette absence de dissociation se traduit d'ailleurs par le fait que les solutions d'acide nitrique dans le nitrométhane ne présentent pas la vague d'oxydation de l'ion  $\text{NO}_2^-$ .

(<sup>11</sup>) N. GUPTA et B. S. SUNDHEIM, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 836.

(<sup>12</sup>) H. SCHMIDT et H. STANGE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 293, 1958, p. 274.

(<sup>13</sup>) J.-P. BILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1960, p. 486.

(<sup>14</sup>) G. A. OLAH, S. J. KUHN, S. H. FLOOD et J. C. EVANS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3687.

(Laboratoire de Chimie organique physique 2  
du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage polarographique simultané de l'aluminium et du magnésium dans les roches.* Note (\*) de M. **JACQUES FAUCHERRE**, Mlles **FRANCINE FROMAGE** et **DOMINIQUE NOIZET**, présentée par M. Georges Chaudron.

A pH 9, et en présence de superchrome violet B, les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  forment des vagues polarographiques bien définies pour  $E_{1/2} = -0,80$  et  $-1,15$  V, permettant un dosage précis de ces éléments. La sensibilité limite de la méthode est de  $2 \cdot 10^{-6}$  g. pour l'aluminium et  $5 \cdot 10^{-6}$  g. pour le magnésium par gramme de prise d'essai. Sa précision est de 3 % environ. Adapté au dosage en série, les auteurs réalisent huit dosages des deux éléments par jour.

Le 5-sulfo-2-hydroxy- $\alpha$  benzène azo-2 naphthol ou, commercialement, superchrome violet B forme à pH 4,7 un complexe avec les ions  $\text{Al}^{+++}$ , fournissant une vague polarographique bien définie à  $-0,45$  V étudiée par Willard et Dean <sup>(1)</sup> et F. Fromage <sup>(2)</sup>.

Nous avons montré qu'en opérant, non plus à pH 4,7, mais à pH 9, et en présence du même agent complexant, non seulement les ions  $\text{Al}^{3+}$ , mais aussi les ions  $\text{Mg}^{2+}$  fournissent une vague polarographique susceptible d'assurer un bon dosage simultané de ces deux éléments.

En opérant à pH 9, le polarogramme du colorant seul révèle une vague bien définie, due à la réduction de la fonction azoïque, dont le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  se situe à  $-0,58$  V par rapport à une électrode au calomel saturée.

En présence d'ions aluminium une partie de cette vague est déplacée vers les potentiels négatifs par rapport à la vague du colorant et se comporte comme une vague distincte dont le potentiel de demi-vague est  $-0,80$  V. Cette deuxième vague correspond à la réduction de la fraction de colorant engagée dans le complexe avec les ions  $\text{Al}^{3+}$ , et sa hauteur est proportionnelle à la concentration en ions  $\text{Al}^{3+}$ .

De même, en présence d'ions magnésium, la fraction de colorant engagée dans le complexe avec les ions  $\text{Mg}^{++}$  fournit une vague dont le  $E_{1/2}$  est situé à  $-1,15$  V.

Les potentiels  $E_{1/2}$  de ces deux vagues sont suffisamment éloignés pour ne pas interférer et permettre le dosage simultané de ces deux ions.

On trouvera sur la figure les trois vagues successives du colorant seul en excès ( $-0,58$  V), du complexe de l'aluminium ( $-0,80$  V) et du complexe du magnésium ( $-1,15$  V) enregistrés à une sensibilité  $s = 30$  de l'appareil pour une solution contenant : Al, 0,200 mg; Mg, 0,500 mg; superchrome 20 ml à 2 g/l, ramené à 50 ml avec un tampon borique à pH 9.

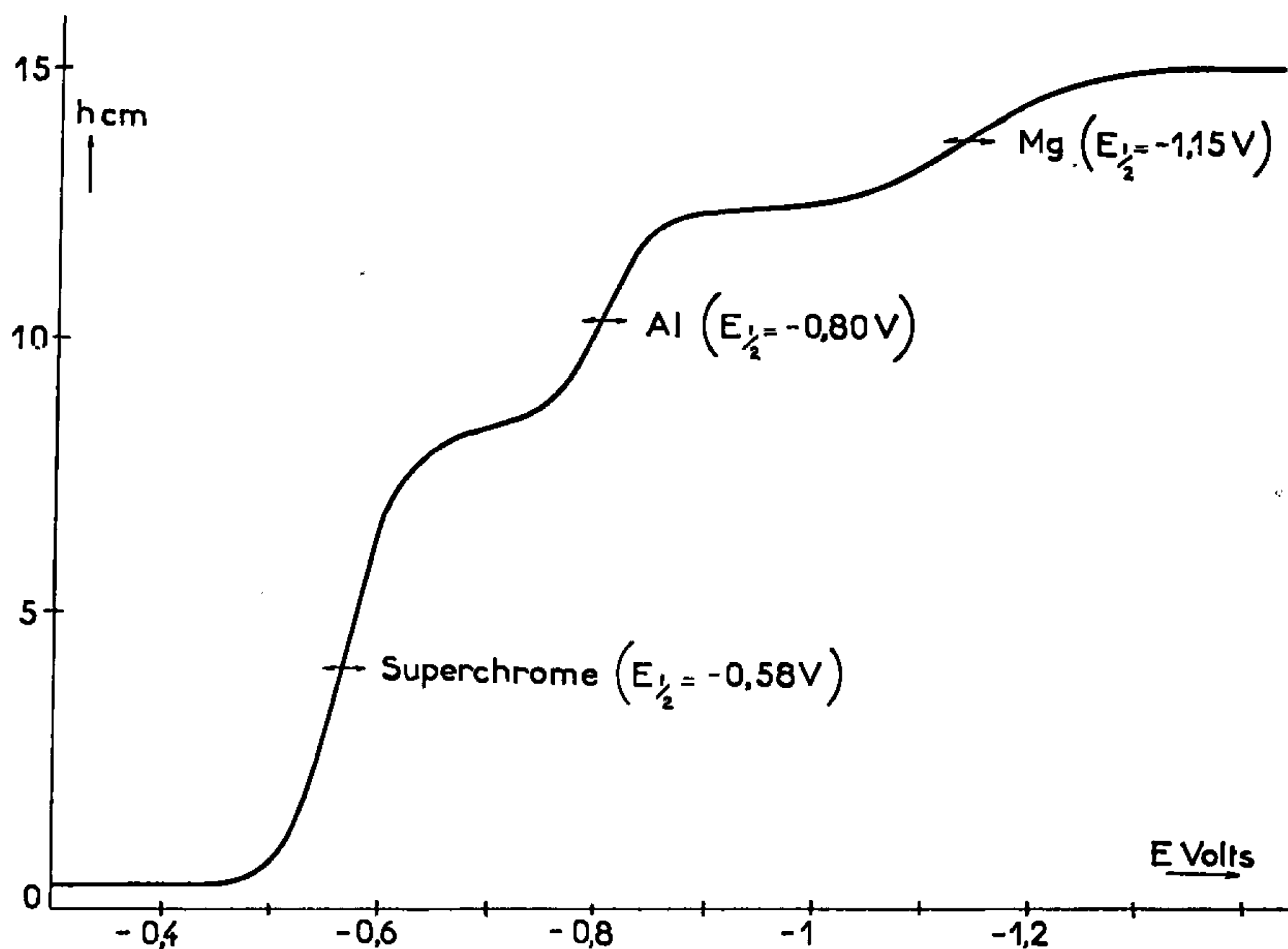
1. *Mise en solution.* — 1 g de roche (ou d'alliage) pulvérisé (gros-  
seur des grains 3  $\mu$ ), est mis en solution par une double attaque fluosulfurique. Après concentration à sec le résidu est repris par 20 ml d'acide nitrique



à 30 % et évaporé à sec. Le résidu obtenu est dissous une dernière fois dans 10 ml d'acide chlorhydrique 9 N. Soit A la solution obtenue.

2. *Élimination des ions gênants.* — Par passage sur résine échangeuse d'anions amberlite I. R. A. 400, en milieu HCl 9 N, seuls les ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{T. R.}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , alcalins et alcalinoterreux ne sont pas retenus.  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  seront donc dosés sur le filtrat obtenu.

La solution A est introduite au sommet de la colonne de résine suivant les techniques habituelles. Après deux rinçages successifs par 20 ml de HCl 9 N on ramène le volume du filtrat à 100 ml.



Le dosage polarographique est effectué sur une partie aliquote de la solution passée sur résine (0,5 à 10 ml suivant la teneur de l'échantillon en élément à analyser). Après addition de 20 ml de superchrome violet B à 2 g/l, la solution est tamponnée à pH 9 par 10 ml de borax saturé (0,38 M) puis diluée à 50 ml (pour une partie aliquote  $> 1$  ml on ajoutera de la soude afin de neutraliser l'excès d'acide). Après barbotage d'azote pendant 5 mn, on enregistre le polarogramme sur un polarographe « Radiometer » (type PO<sub>1</sub>) entre  $-0,3$  et  $-1,5$  V.

Il suffit ensuite de mesurer les hauteurs de vague et de les rapporter à la courbe d'étalonnage pour connaître les concentrations en  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

Nous avons tracé des courbes d'étalonnage pour des teneurs en aluminium variant de 0,020 à 1 mg dans 50 ml, soit une sensibilité limite de  $2 \cdot 10^{-6}$  g.



par gramme de prise d'essai, et des teneurs en magnésium variant de 0,100 mg à 1 mg dans 50 ml, soit une sensibilité limite de  $5 \cdot 10^{-6}$  g. par gramme de prise d'essai.

Les erreurs effectuées au cours des différentes opérations de l'analyse sont négligeables vis-à-vis de l'erreur commise sur la mesure de la hauteur de vague qui est de l'ordre de  $\pm 3 \%$ .

Parmi les éléments restant en solution après passage sur résine certains perturbent les vagues polarographiques de l'aluminium ou du magnésium, d'autres se déchargent à des potentiels voisins de ces deux ions, et doivent être éliminés.

— Les ions béryllium entraînent une diminution de la hauteur de vague de l'aluminium. Le rapport maximal toléré est  $[\text{Be}]/[\text{Al}] = 1/10$ .

Dans le cas où ce rapport est trop élevé on peut opérer dans les mêmes conditions, mais à pH 4,7. Dans ce cas, comme l'a montré F. Fromage (<sup>2</sup>), la tolérance est de 1/1, rapport pratiquement jamais atteint dans le cas des roches.

— Le titane donne avec le superchrome violet un complexe dont la vague de réduction se situe entre la vague du colorant seul et celle du complexe Al-superchrome. La vague de l'aluminium est alors mal définie et difficilement mesurable. En présence d'un excès de colorant la vague due au titane se confond avec la vague du colorant seul, et la vague de l'aluminium est bien séparée. A pH 9, où la solubilité du colorant est plus grande qu'à pH 4,7, il est possible d'ajouter un excès de superchrome et de doser ainsi l'aluminium en présence de titane.

— Nickel et chrome donnent des vagues additives à celle de l'aluminium. Ils seront éliminés par addition de cyanure de potassium (1 ml KCN.  $10^{-1}$  M pour 50 ml) qui, en les complexant, supprime leur interférence. Cependant les complexes cyanés du chrome et du nickel sont assez lents à se former, aussi est-il nécessaire de chauffer la solution pour accélérer leur formation puis de refroidir avant de polarographier.

—  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  et les terres rares, ou bien précipitent ou bien déforment la vague polarographique de l'aluminium, mais dans des proportions si faibles par rapport à Al ( $[\text{M}]/[\text{Al}] > 1/10$ ) que le cas ne se présente pratiquement jamais dans le cas de l'analyse courante des roches et minéraux auxquels cette méthode est destinée.

Dans le cas du Magnésium :

— Les terres rares peuvent gêner, mais à des concentrations supérieures à celles qui perturbent la vague de l'aluminium. Nickel et chrome, aussi; on les éliminera de la même façon que ci-dessus, par addition de KCN.

— Le titane ne gêne pas, ainsi que le calcium même à des concentrations 20 fois supérieures à celle du magnésium. Strontium et baryum peuvent être tolérés à des concentrations au moins égales à celle du magnésium.



Appliquée au cas d'une série d'échantillons de granites, la méthode que nous préconisons a donné des résultats satisfaisants.

En raison de sa rapidité il est possible d'effectuer 8 à 10 analyses par jour; par suite de sa sensibilité et de sa précision, nous pensons que cette méthode peut rendre des services non seulement à l'analyste mais surtout au géochimiste en raison de la fréquence de l'aluminium et du magnésium dans la nature.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(<sup>1</sup>) H. H. WILLARD et J. A. DEAN, *Anal. chem.*, 22, 1950, p. 1264.

(<sup>2</sup>) F. FROMAGE, *Ann. Univ. A.R.E.R.S.*, 8, 1963.

(Laboratoire de Chimie minérale  
et Groupe de Recherche géochimique L. Barrabe,  
Faculté des Sciences de Reims, Marne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention de la valence 4 du molybdène à l'état pur en milieu chlorhydrique ou sulfurique.* Note (\*) de M. PIERRE SOUCHAY, M<sup>me</sup> MICHELLE CADIOT et M<sup>lle</sup> MYRIAM DUHAMEAUX, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir de composés connus du molybdène de valence 3, 5 et 6, nous avons isolé en solution un ion correspondant à Mo<sup>IV</sup>. Le présent travail précise les conditions de sa préparation, sa constitution en solution et certaines de ses propriétés en milieu peu acide.

En milieu aqueux, on ne connaît guère comme composés de Mo<sup>IV</sup>, que certains cyanures complexes remarquablement stables, des thiocyanates de pyridine, ainsi qu'un oxalate récemment étudié (1) auquel est attribuée la formule [Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>---</sup>.

En l'absence de ligand à fort pouvoir coordinateur, certains auteurs signalent sa formation intermédiaire en milieu sulfurique, par exemple lors de l'oxydation de Mo<sup>III</sup> par Fe<sup>III</sup> (2) ou de la réduction de Mo<sup>VI</sup> par Zn (3), mais il n'existait pas de moyen de l'obtenir exempt de réactifs étrangers, ou de prouver sa pureté.

Lors d'études de réduction électrolytique en milieu HCl, Guibé et Souchay (4) montrèrent par spectrophotométrie et polarographie, l'existence d'ions autres que ceux de Mo<sup>III</sup> et Mo<sup>V</sup>, auxquels fut attribuée la valence IV.

Reprenant ces travaux, nous avons électrolysé Mo<sup>V</sup> en milieu HCl 2,5 N, sur cathode de platine, et analysé la solution au cours de la réduction, par polarographie, et par dosage oxydimétrique, ce qui donne  $n$  : degré de valence moyen.

Dès que  $n$  devient  $< 5$ , la solution, initialement orange, prend une teinte bordeaux, et son polarogramme, effectué à acidité convenable, montre l'apparition d'une vague cathodique B précédant la vague normale A de Mo<sup>V</sup> qui décroît; puis à un stade de réduction plus avancé, apparaît la vague anodique C de Mo<sup>III</sup> [fig. 1 : (Mo) = (0,01/2) M, HCl = N/2].

En l'absence de C, la solution ne contient que Mo<sup>V</sup> et une autre espèce, responsable de B, dont le degré d'oxydation  $x$  (pas nécessairement entier, si elle est polynucléaire) est compris entre 5 et 3. Connaissant la proportion  $\alpha$  de Mo<sup>V</sup> restant (par polarographie) et la valeur moyenne de  $n$  (par oxydimétrie) on peut facilement en déduire  $x$ , car

$$n = 5\alpha + x(1 - \alpha).$$

On trouve ainsi que  $x = 4$  et que B représente bien le processus de réduction Mo<sup>IV</sup>  $\xrightarrow{1e^-}$  Mo<sup>III</sup>. La mesure de A et B permet donc de doser séparément Mo<sup>IV</sup> et Mo<sup>V</sup> dans une solution pourvu qu'elles soient suffisamment séparées; or,  $E_{1/2}$  de Mo<sup>IV</sup> est indépendant de l'acidité pour  $(H^+) \leq 2$  M, et  $E_{1/2}$  de Mo<sup>V</sup> décroît (en valeur négative) lorsque  $(H^+)$



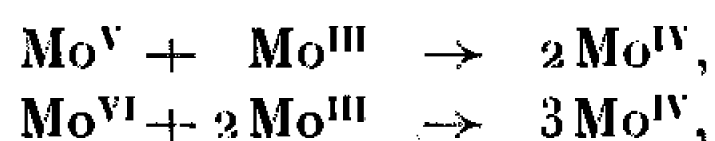
croît (<sup>1</sup>), si bien que ces deux valeurs sont confondues pour  $(H^+) = 2,5 \text{ M}$ ; le dosage s'opérera donc en se ramenant à une acidité  $M/2$ .

Notons que C apparaissant bien avant la disparition totale de A, la réduction en deux étapes successives  $Mo^V - Mo^{IV} - Mo^{III}$  semble exclue :  $Mo^{IV}$  proviendrait d'une réaction secondaire à l'électrode (<sup>2</sup>), ce que nous préciserons ultérieurement.

La préparation de  $Mo^{IV}$  *pur* par électrolyse semble ainsi peu réalisable; nous avons néanmoins étudié l'influence de différents facteurs sur le rendement R en  $Mo^{IV}$ ; R est d'autant plus grand que la concentration en Mo est plus élevée, et l'acidité plus faible; à titre d'exemple, voici le rendement maximal en  $Mo^{IV}$  obtenu par électrolyse de  $Mo^{VI} 0,3 \text{ M}$  à différentes acidités (moles par litre) :

Acidité.	% $Mo^{IV}$ .	% $Mo^V$ .	% $Mo^{III}$ .
2,5.....	65	5	30
4,5.....	30	70	0
5.....	15	85	0
5,5.....	0	—	—

Nous avons alors constaté que, moyennant certaines conditions,  $Mo^{IV}$  pouvait se former stœchiométriquement suivant l'un des deux processus :



La vitesse de réaction croît avec la concentration des réactifs et la température (on prendra par exemple  $0,1 \text{ M}$  et  $80^\circ$ ); pour que la réaction soit totale, il est essentiel que l'acidité soit  $< 2,5 \text{ M}$  en  $(H^+)$ ; l'emploi de  $Mo^{VI}$ , obtenu facilement en milieu non acide est donc préférable à celui de  $Mo^V$ ; si l'acidité croît au-delà de  $2,5 \text{ M}$ , le rendement en  $Mo^{IV}$  diminue, et devient nul vers  $6 \text{ M}$ .

Or, on sait qu'en milieu fortement acide,  $Mo^{III}$  est sous la forme de chloroanions roses, alors qu'en milieu moins acide existent les formes cationiques verte et brune; les précédentes observations montrent donc que ce sont ces dernières seules qui peuvent réagir. On peut le montrer en comparant, en milieu  $HCl \text{ } 2 \text{ N}$  à  $80^\circ$ , la vitesse d'évolution de la forme rose seule (hydrolyse en forme brune) ou en présence de  $Mo^V$  (formation de  $Mo^{IV}$ ): ces deux vitesses sont de grandeur comparable.

Lorsque  $Mo^{IV}$  a été formé dans les conditions voulues, il est très stable en milieu très acide : pour des acidités variant entre  $2,5$  et  $11 \text{ N}$  en  $HCl$ , nous avons effectué des polarogrammes en ramenant l'acidité à  $0,5 \text{ M}$  afin de distinguer la présence de  $Mo^V$  issu d'une éventuelle dismutation de  $Mo^{IV}$  : la vague obtenue était toujours celle de  $Mo^{IV}$ , sans aucune présence de  $Mo^V$ .

Contrairement à ce qu'on a pu suggérer,  $Mo^{IV}$  est stable en milieu très chlorhydrique, et s'il n'apparaît pas en un tel milieu, par mélange de  $Mo^{III}$  et  $Mo^V$ , c'est qu'ils sont incapables de réagir dans de telles conditions.



De même,  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  est peu oxydable et sa conservation ne nécessite aucune précaution spéciale; nous l'obtenions d'ailleurs primitivement par oxydation de  $\text{Mo}^{\text{III}}$  (forme verte ou brune) à l'aide d'un courant d'air, mais il se formait en même temps 20 % de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ .

Afin de préciser la nature des ions présents, nous avons fait un titrage conductimétrique par  $\text{NaOH}$  d'une solution préparée en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 N (fig. 2). La partie AB traduit la neutralisation de l'acide en excès, BC la précipitation de l'hydroxyde  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  et CD l'excès de  $\text{NaOH}$ . La précipitation est lente et l'on doit attendre l'équilibre avant de mesurer la résistance des solutions comprises entre B et C; la concentration de Mo restant en solution après centrifugation varie linéairement de 100 à 0 %, ce qui confirme l'existence d'une réaction unique.

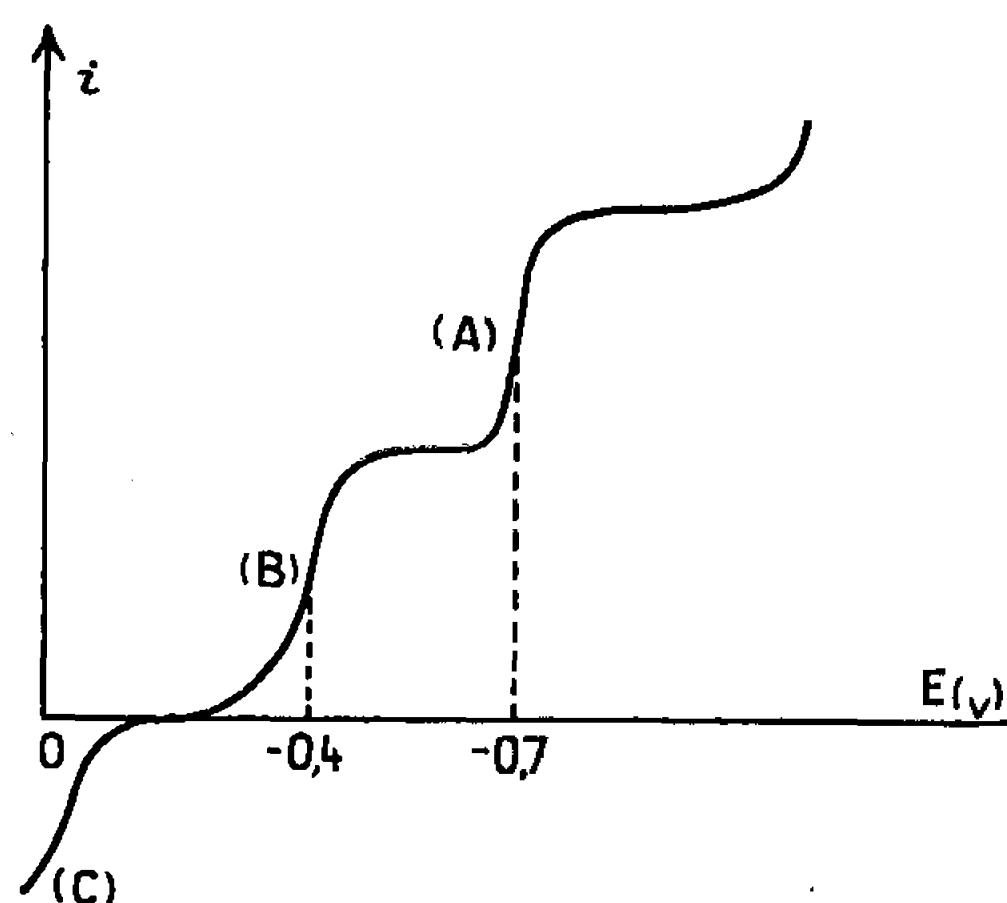


Fig. 1.

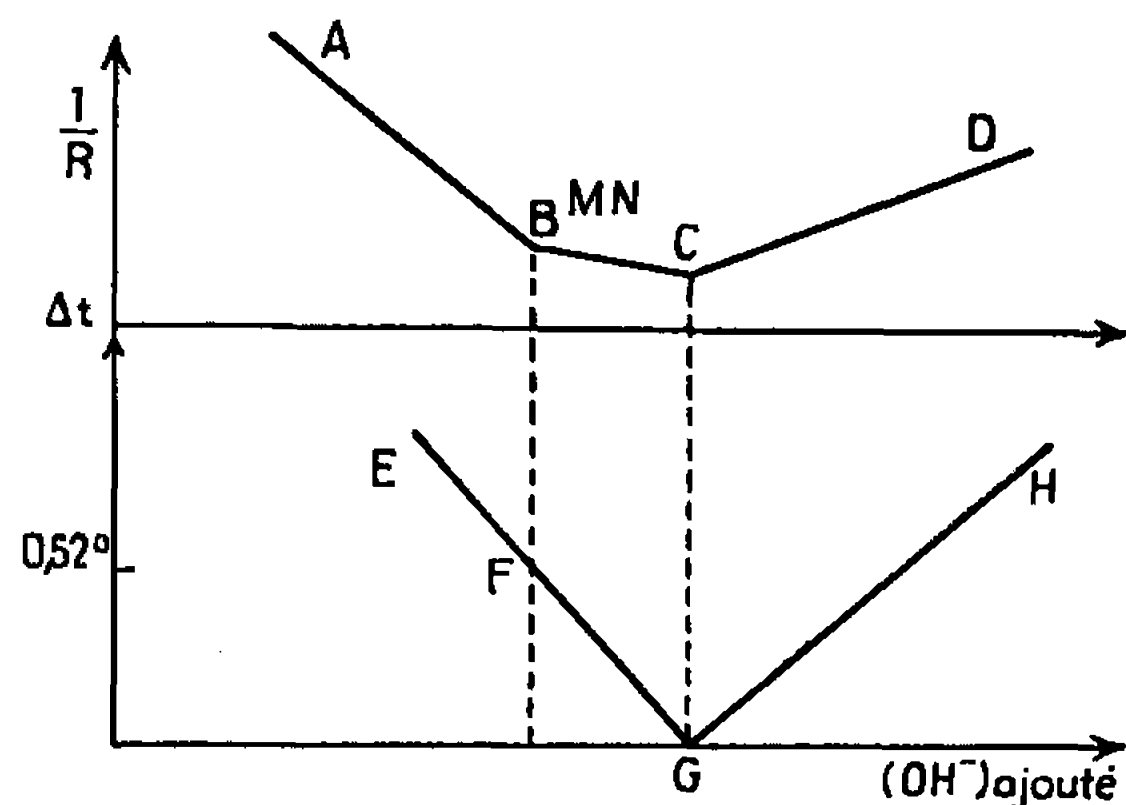


Fig. 2.

Dans ces conditions, BC représente un équivalent de  $\text{NaOH}$  par  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  et l'ion formé en B a la composition  $[\text{MoO}(\text{OH})^+]_n$ . Pour déterminer  $n$ , nous avons effectué la cryoscopie, au point de transition de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , d'une solution 0,3 M en  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  (6) amenée au degré de neutralisation correspondant à l'abscisse de B : point F. L'abaissement molaire constaté est normal, ce qui permet d'attribuer la structure  $\text{MoO}(\text{OH})^+$  à l'ion en solution. Le titrage cryoscopique complet de la même solution se traduit par une seule droite aboutissant en G (homologue de C où  $\Delta t = 0$ ). Ceci, dû au fait de la non-condensation de l'ion, d'une part, et d'autre part, de sa précipitation totale par addition d'un seul  $\text{OH}^-$ , ne permet pas de déterminer directement l'acidité en excès, d'où la nécessité de la conductimétrie.

D'autre part, la mesure de l'acidité libre en B ( $1,8 \cdot 10^{-2}$  N pour  $\text{Mo} = 0,3$  M) indique une très faible hydrolyse de l'ion étudié.

Pour terminer sur quelques propriétés de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  en milieu faiblement acide, nous rappellerons sa vague de réduction à  $-0,40$  V indépendante de l'acidité jusqu'à  $\text{H}^+ \sim 2$  N; il en est de même du spectre qui décroît



très rapidement de 220 m $\mu$  ( $k \sim 5\,000$ ) à 310 m $\mu$  où il présente un épaulement caractéristique ( $k \sim 400$ ); puis après un faible maximum vers 520 m $\mu$  ( $k \sim 70$ ) l'absorption devient négligeable.

L'étude de Mo<sup>IV</sup> en milieu très acide est en cours; nous pouvons déjà signaler un dédoublement de la vague polarographique ainsi qu'une translation peu importante du spectre vers les fortes longueurs d'onde en dépit d'un changement très net de coloration.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(<sup>1</sup>) E. WENDLING et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 360.

(<sup>2</sup>) J. CORONAS, *An. Fis. quim.*, 40, 1944, p. 550.

(<sup>3</sup>) A. RIUS et J. R. IRANZO, *An. fis. quim.*, 42, 1946, p. 645.

(<sup>4</sup>) L. GUIBE et P. SOUCHAY, *J. Chim. Phys.*, 1947, p. 684.

(<sup>5</sup>) P. SOUCHAY, *Talanta*, 12, 1965, p. 1187.

(<sup>6</sup>) P. SOUCHAY, M. CADIOT et M. DUHAMEAUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 186.

(Laboratoire de Travaux pratiques, Chimie générale II,  
8, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'attaque du rhénium et du tungstène purs par le lanthane et le cérium fondus.* Note (\*) de Mmes FRANÇOISE GAUME-MAHN et CHRISTINE AIT-YAHIA, transmise par M. Georges Chaudron.

La présente étude s'inscrit dans un programme de recherches sur l'emploi des métaux réfractaires dans la métallurgie des terres rares.

Le tantale, actuellement utilisé, a l'avantage d'être facilement usiné mais son attaque introduit une proportion de l'ordre de  $100 \text{ à } 300 \cdot 10^{-6}$  de tantale dans les lanthanides <sup>(1)</sup>, teneur qui peut être gênante dans certaines recherches ou applications requérant une haute pureté.

Le molybdène, comme nous l'avons montré précédemment <sup>(2)</sup>, n'introduit que  $10 \cdot 10^{-6}$  d'impureté dans le cérium à  $800^{\circ}\text{C}$ ; cependant, cette proportion augmente notablement avec la température et, à  $1200^{\circ}\text{C}$ , elle est de  $175 \cdot 10^{-6}$ , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que pour le tantale.

Dans un travail préliminaire <sup>(3)</sup>, nous avons étudié, en présence de cérium liquide, la tenue de creusets de tantale brasqués de plaquettes de tungstène ou revêtus d'un dépôt électrolytique de rhénium. Le tungstène semblait peu attaqué, le rhénium notablement plus; toutefois, nos résultats n'étaient que qualificatifs car nos revêtements étaient fragiles et, de plus, dans la plupart des cas, le cérium fondu mouillait parfaitement la surface des métaux réfractaires et débordait du creuset.

Nous avons donc essayé d'apporter des résultats quantitatifs en étudiant le comportement de nacelles de rhénium et de tungstène purs en présence de lanthane puis de cérium fondus à diverses températures. Dans ce but, nous avons réalisé une série d'essais où l'ensemble de la nacelle et du métal rare liquide est, comme précédemment <sup>(2)</sup>, maintenu 1 h à la température désirée, entre  $800$  et  $1200^{\circ}\text{C}$  pour le cérium, entre  $1000$  et  $1200^{\circ}\text{C}$  pour le lanthane. Chaque expérience est répétée plusieurs fois; de plus, le rapport surface/masse des échantillons est maintenu constant d'un essai à l'autre (nacelles standard de  $20 \times 10 \times 15$  mm; masse de lanthanide de 4 g). Les nacelles, élaborées soit par pliage à froid (rhénium) soit par travail à chaud (tungstène) sont préalablement recuites à la température de l'essai.

Après refroidissement, le rhénium et le tungstène sont dosés par spectrophotométrie de leurs complexes thiocyanés [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>].

Nos résultats sont les suivants :

1<sup>o</sup> Aucun débordement n'a lieu avec les nacelles utilisées. Après refroidissement, on constate que les terres rares liquides ont mouillé la surface intérieure des nacelles, mais seulement imparfaitement, l'angle de raccordement n'étant plus nul comme dans nos essais précédents. Cette différence semble due à la variation de l'état de surface des métaux réfrac-



taires (aspect granuleux pour le rhénium, surface revêtue d'une couche mince d'oxyde pour le tungstène).

2° Le cérium est plus réactif que le lanthane, conformément aux propriétés de ces deux éléments.

3° Le rhénium pur, à 1200°C, est attaqué sensiblement comme les dépôts électrolytiques étudiés antérieurement. Le tableau ci-contre montre que la teneur en rhénium est alors de  $150 \cdot 10^{-6}$  dans le lanthane et de  $195 \cdot 10^{-6}$  dans le cérium.

	Teneur en rhénium $\times 10^6$ .		Teneur en tungstène $\times 10^6$ .	
	Lingot de (°C). lanthane.	Lingot de cérium.	Lingot de lanthane.	Lingot de cérium.
800....	—	70	—	40
900....	—	210	—	30
1 000...	15	230	3,2	20
1 100...	50	225	0,2	10
1 200...	150	195	<0,01	1,8

Bien qu'au voisinage du point de fusion du métal rare, la tenue du rhénium soit meilleure que celle des dépôts ( $70 \cdot 10^{-6}$  de rhénium dans le cérium au lieu de  $200 \cdot 10^{-6}$ ), la quantité d'impureté introduite à 1200°C dans les lanthanides reste du même ordre de grandeur que pour le molybdène ou le tantale. L'utilisation de creusets en rhénium n'apporterait donc pas d'amélioration de la pureté.

4° Le tungstène pur est, par contre, beaucoup plus intéressant car il est d'autant moins attaqué que la température est plus élevée, tout au moins jusqu'à 1200°C. On voit sur le tableau que la teneur en tungstène passe de 40 à  $1,8 \cdot 10^{-6}$  entre 800 et 1200°C pour le cérium et de 3,2 à moins de  $0,01 \cdot 10^{-6}$  entre 1000 et 1200°C pour le lanthane. Ce fait remarquable a été constaté dans tous nos essais de fusion en nacelles de tungstène pur travaillé à chaud. Il semble principalement dû à la diminution de la solubilité du tungstène dans les lanthanides, lorsqu'on élève la température.

Malgré les conditions défavorables dans lesquelles nous nous sommes placées en utilisant des échantillons dont le rapport surface/volume est assez important, on voit qu'à 1200°C la tenue du tungstène utilisé est excellente, bien meilleure que celle du tantale, du molybdène ou du rhénium. La réalisation de nacelles en tôle mince de tungstène étant actuellement possible par travail à chaud, les résultats précédents sont susceptibles de trouver une application dans l'élaboration de lanthanides de haute pureté.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) D. H. DENNISON, M. J. TSCHETTER et K. A. GSCHNEIDNER, *J. Less. Common Metals*, 10, 1965, p. 108 à 115.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1082.

(<sup>3</sup>) F. GAUME-MAHN et M. BLANCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1103.

(Physique expérimentale, Faculté des Sciences,  
1, rue Raulin, 69-Lyon, 7<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le phosphate double de potassium et de béryllium.*

Note (\*) de M<sup>lles</sup> SYLVIE JAULMES et CHANTAL DURIF, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et stabilité thermique de deux variétés cristallines d'orthophosphate de potassium et de béryllium :  $\text{KBePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (I) ( $0 \leq x \leq 1$ ) et  $\text{KBePO}_4$  (II). Identification par radiocristallographie. Comparaison de leurs spectres infrarouges avec celui du composé  $\text{NH}_4\text{BePO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

A notre connaissance, le phosphate double  $\text{KBePO}_4$  n'a pas été préparé jusqu'à présent. La double décomposition en solution aqueuse entre un phosphate de potassium et un sel de béryllium échoue <sup>(1)</sup>. Nous l'avons obtenu en nous inspirant de la méthode qui fournit le phosphate double d'ammonium et de béryllium cristallisé [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>] : précipitation d'hydroxyde  $\text{Be}(\text{OH})_2$  par de la potasse, addition d'un léger excès d'acide orthophosphorique (virage du rouge de méthyle), puis ébullition à reflux. Suivant la durée de l'ébullition, deux phases cristallines distinctes sont formées.

La première s'obtient après 6 h environ. Ses caractéristiques Debye-Scherrer sont rassemblées dans le tableau I. Sa composition centésimale varie quelque peu d'une préparation à l'autre (volumétrie du phosphate comme phosphomolybdate, gravimétrie du béryllium comme phosphate d'ammonium et de béryllium et du potassium comme tétraphénylborate

TABLEAU I.

*Diagramme Debye-Scherrer de  $\text{KBePO}_4$  (I).*

$d(\text{\AA})$ .	I.	$d(\text{\AA})$ .	I.
6,49.....	100	2,355.....	5
6,09.....	15	2,230.....	25
5,10.....	5	2,169.....	5
4,59.....	5	2,166.....	5
4,46.....	5	2,128.....	10
4,11.....	10	2,109.....	45
3,895.....	35	2,050.....	5
3,742.....	35	1,960.....	15
3,424.....	5	1,914.....	1
3,246.....	50	1,805.....	5
3,140.....	5	1,767.....	5
3,064.....	5	1,728.....	5
2,976.....	5	1,678.....	5
2,928.....	1	1,591.....	1
2,905.....	70	1,576.....	10
2,873.....	60	1,534.....	10
2,774.....	80	1,488.....	5
2,626.....	55	1,454.....	10
2,470.....	5	1,417.....	5
2,458.....	20		



de potassium). Le rapport atomique Be/P est légèrement supérieur à 1, en moyenne 1,02; le rapport K/P est inférieur à 1, en moyenne 0,94. Compte tenu de la précision des dosages qui ne dépasse pas 1 %, et en négligeant le léger défaut de potassium qui est systématique, les trois éléments se trouvent sensiblement dans les proportions correspondant à la formule  $\text{KBePO}_4$ .

Ce produit renferme de l'eau, de 0,7 à 1 mole par  $\text{KBePO}_4$  (calcination à  $900^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant). La thermolyse de ce produit à l'air, en montée linéaire de température,  $10^\circ\text{C/h}$ , révèle une perte d'eau progressive qui intervient dès  $20^\circ\text{C}$ . Le produit est anhydre au-dessus de  $300^\circ\text{C}$ . Sous vide à  $20^\circ\text{C}$ , les cristaux  $\text{KBePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  perdent de 25 à 35 % de leur eau, le reste est éliminé par élévation de température. La fraction d'eau en apparence plus libre est révélée aussi par dosage direct par la méthode de Karl Fischer. Mais il ne semble pas que ce comportement traduise l'existence d'une phase nouvelle, car tous les solides de teneur en eau inférieure à celle du produit initial, y compris le produit anhydre obtenu à  $300^\circ\text{C}$ , possèdent un diagramme Debye-Scherrer identique à celui du produit initial, et ils fixent de la vapeur d'eau à  $20^\circ\text{C}$  avec une extrême facilité, mais sans que la teneur de cette dernière atteigne une mole par mole  $\text{KBePO}_4$ .

Le sel anhydre est stable thermiquement jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  à l'atmosphère,  $900^\circ\text{C}$  sous vide. Il subit une transformation cristalline irréversible à  $650^\circ\text{C}$ .

TABLEAU II.

*Diagramme Debye-Scherrer de  $\text{KBePO}_4$  (II).*

$d$ (Å).	I.	$d$ (Å).	I.
5,95.....	15	1,991.....	10
4,16.....	5	1,900.....	1
3,79.....	35	1,873.....	1
3,31.....	1	1,817.....	1
3,30.....	1	1,804.....	1
3,19.....	5	1,698.....	1
3,14.....	5	1,668.....	5
3,00.....	65	1,635.....	1
2,978.....	100	1,598.....	5
2,684.....	5	1,595.....	5
2,641.....	5	1,589.....	5
2,550.....	1	1,546.....	1
2,466.....	25	1,504.....	10
2,458.....	45	1,492.....	5
2,342.....	1	1,481.....	5
2,325.....	1	1,424.....	10
2,279.....	1	1,382.....	5
2,223.....	1	1,2115.....	5
2,135.....	5	1,1916.....	5
2,123.....	20	1,1773.....	5
2,118.....	25	1,1412.....	5
2,083.....	15	1,0727.....	5
2,066.....	5		



Le tableau II rassemble les données Debye-Scherrer de cette seconde variété cristalline. Contrairement à la première, cette seconde forme est insensible à l'humidité atmosphérique. C'est cette seconde variété qui est fournie par la méthode par voie aqueuse signalée plus haut si l'ébullition est prolongée pendant plusieurs jours. L'analyse chimique d'échantillons  $\text{KBePO}_4$  (II) préparés par voie aqueuse révèle un léger excès de béryllium et un défaut systématique de potassium par rapport au phosphore, comme pour les cristaux  $\text{KBePO}_4, x\text{H}_2\text{O}$  de la variété I.

A haute température ( $1300^\circ\text{C}$ ) et sous vide ces cristaux se décomposent en laissant finalement un résidu d'oxyde  $\text{BeO}$ .

Le tableau III groupe les bandes d'absorption infrarouge les plus fortes des nouveaux phosphates doubles de béryllium. A fin de comparaison, nous avons ajouté celles du phosphate  $\text{NH}_4\text{BePO}_4, y\text{H}_2\text{O}$ .

Les spectres des sels d'ammonium et de potassium « hydratés » se correspondent. Du fait de l'absence de bandes dues au groupement  $\text{NH}$ , il apparaît plus nettement avec le sel de potassium que l'eau est relativement libre dans ces composés.

Le spectre de la variété cristalline anhydre (I), préparé à température inférieure à  $650^\circ\text{C}$  ne renferme évidemment pas les bandes de l'eau, mais il présente par ailleurs des groupes de bandes identiques à ceux du sel  $\text{KBePO}_4, x\text{H}_2\text{O}$  de même diagramme Debye-Scherrer. Nous ne les avons donc pas répertoriés dans le tableau III.

TABLEAU III.

*Spectres infrarouges des deux variétés cristallines  
de  $\text{KBePO}_4$  et de  $\text{NH}_4\text{BePO}_4$ .*

$\text{NH}_4\text{BePO}_4, y\text{H}_2\text{O}$ .		$\text{KBePO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ (I).		$\text{KBePO}_4$ (II).		Attribution.
$\frac{1}{\lambda}$ .	I.	$\frac{1}{\lambda}$ .	I.	$\frac{1}{\lambda}$ .	I.	
3 475	Épaulement	3 500	m	—	—	OH
3 250	FF	—	—	—	—	NH
1 650	Épaulement	1 620	f	—	—	OH
1 440	F	—	—	—	—	NH
—	—	—	—	1 200	mF	—
{ 1 160	Épaulement	{ 1 075	FF	{ 1 095	FF	—
{ 1 010	FF	{ 1 000	Épaulement	{ 1 045	F	PO
720	FF	{ 715	F	{ 745	F	—
—	—	{ 680	F	{ 685	F	—
640	Épaulement	620	f	635	mf	—
—	—	560	mf	580	F	—
550	Épaulement	530	f	535	Épaulement	—
510	FF	510	F	520	m	PO
—	—	—	—	475	mf	—
—	—	—	—	465	mf	—
—	—	—	—	440	f	—
—	—	415	f	415	ff	—



Le spectre infrarouge de cristaux anhydres de la forme (II) s'apparente aux précédents, en particulier les bandes caractéristiques du groupe  $\text{PO}_4$  s'y trouvent (1100-1000 et vers  $500\text{ cm}^{-1}$ ). Dans ces spectres on relève aussi une bande très forte vers  $750\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ , bande qui n'a pas été attribuée.

Nous avons donc isolé l'orthophosphate double de potassium et de béryllium  $\text{KBePO}_4$  sous deux formes cristallines. Le réseau cristallin de l'une renferme de l'eau en proportion variable et jusqu'à une mole par mole de phosphate, avec passage facile du produit hydraté au sel anhydre et inversement. La seconde forme cristalline est toujours anhydre.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) BLEYER et MÜLLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 79, 1913, p. 263.

(<sup>2</sup>) CUPR, *Z. anal. Chem.*, 76, 1929, p. 176.

(<sup>3</sup>) S. JAULMES, *Thèse (Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 617).

(Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le diphosphate monosodique*  $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Note (\*)  
de MM. ALAIN NORBERT et CLAUDE DAUTEL, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation par voie aqueuse, et caractérisation par son diagramme Debye-Scherrer du diphosphate  $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Étude de sa stabilité, en particulier sous vide et en atmosphère humide.

La première préparation du diphosphate monosodique  $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  semble remonter à Giran <sup>(1)</sup> en 1903 qui a obtenu un produit dur, très hygroscopique dont la composition chimique correspond à la formule donnée. Cette préparation a été répétée avec succès par Partington et Wallsom <sup>(2)</sup>, mais ce sel n'a pas été caractérisé autrement que par analyse chimique et ses propriétés sont restées ignorées. Nous avons donc repris sa préparation en nous inspirant d'une méthode qui a donné satisfaction pour les orthophosphates hémimétalliques  $\text{MH}_2(\text{PO}_4)_2$  <sup>(3)</sup>.

Comme matière première, nous avons utilisé de l'acide diphosphorique  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et du diphosphate disodique, en proportion équimoléculaire. Ce dernier est préparé par calcination vers  $200^\circ\text{C}$  de l'orthophosphate monosodique; pour l'acide, nous avons utilisé indistinctement l'acide cristallisé du commerce, exempt d'acide orthophosphorique, ou une solution diluée préparée suivant la méthode préconisée par Berthelot et André <sup>(4)</sup>.

Une solution aqueuse renfermant les ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$  dans les proportions correspondant au diphosphate monosodique est concentrée lentement sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Toutes les opérations portant sur des solutions de diphosphate ou d'acide diphosphorique sont conduites aux environs de  $0^\circ\text{C}$  pour réprimer au mieux l'hydrolyse de l'ion  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  en ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Le produit obtenu est blanc, dur, facilement broyable et faiblement hygroscopique. Par dosage acidimétrique à l'aide de soude  $\text{N}/10$ , nous avons vérifié que le rapport des ions  $\text{Na}^+$  aux ions  $\text{H}^+$  est effectivement très voisin de un tiers; nous avons aussi contrôlé l'absence d'ion orthophosphate dont la teneur peut être déterminée par dosage indirect de la troisième acidité de l'acide orthophosphorique, suivant la méthode indiquée par Gerber et Miles <sup>(5)</sup>.

Le diagramme de diffraction X du sel ainsi préparé est distinct de celui des autres phosphates de sodium connus; le tableau suivant donne, pour les principales raies, la distance interréticulaire  $d$  en angströms, l'angle



de diffraction  $\theta$  en degrés correspondant à la raie  $K_{\alpha_1}$  du cuivre et l'intensité relative appréciée  $I_r$  :

$d.$	$\theta_{Cu}$	$I_r$	$d.$	$\theta_{Cu}$	$I_r$	$d.$	$\theta_{Cu}$	$I_r$
5,43....	8,15	m	3,27....	13,60	F	1,916...	23,70	mF
4,97....	8,90	mF	3,16....	14,10	ttF	1,846...	24,65	m
4,24....	10,45	mF	2,947...	15,15	mf	1,702...	26,90	m
4,20....	10,55	mF	2,720...	16,45	m	1,578...	29,20	mf
3,43....	12,95	mF	2,479...	18,10	m			
3,33....	13,35	F	2,179...	20,70	m			

L'étude de l'hydratation de ce sel par la vapeur d'eau à 25°C ne met en évidence aucune phase nouvelle. Lorsque apparaissent les premières gouttes de solution saturée, le diagramme de diffraction X de la phase solide présente reste celui du diphosphate monosodique anhydre mis en œuvre. Quand l'hydratation se poursuit, l'enregistrement diffractométrique montre la formation de diphosphate disodique qui subsiste après la disparition totale du sel monosodique; cela permet de penser qu'au-dessus de 25°C le diphosphate monosodique ne possède pas d'hydrate et que sa solubilité est non congruente.

Le diphosphate monosodique est décomposé avec formation du sel disodique par de nombreux solvants organiques comme les alcools, l'acétone, l'éther, ce qui ne nous a pas permis de le préparer en employant un excès d'acide diphosphorique. Rappelons que pour la préparation de l'orthophosphate hémisodique, l'emploi d'un excès d'acide orthophosphorique, qui est finalement éliminé par lavage avec un solvant organique (éther), facilite l'opération puisqu'il permet d'éviter la formation intermédiaire du sel monométallique comme première phase cristalline.

Le point de fusion mesuré au microscope à platine chauffante est de  $185 \pm 1^\circ\text{C}$ . La fusion est non congruente et laisse un résidu de diphosphate disodique identifié par son diagramme Debye-Scherrer. La fin de fusion (disparition totale du solide) semble se situer vers 200°C.

Après fusion du diphosphate monosodique, ce sel ne cristallise pas au refroidissement. Même au bout de plusieurs semaines, à 0° aussi bien qu'à 25°C, l'échantillon reste pâteux; il semble formé de diphosphate disodique et d'acide diphosphorique.

A l'atmosphère du laboratoire, par chauffe lente (5°C/h), le diphosphate monosodique ne commence à se décomposer avec dégagement de vapeur d'eau qu'au-dessus de son point de fusion, vers 190°C; aucune phase solide n'apparaît au cours de la réaction dont la fin est très difficile à déceler; en effet, les phosphates acides condensés formés sont très agressifs et attaquent les creusets dans ce domaine de température.

Sous vide ( $10^{-2}$  mm de mercure), la réaction de décomposition par déshydratation commence à une température beaucoup plus basse



(90°C environ). La réaction est très lente; elle dure une dizaine de jours vers 150°C, température nettement inférieure à celle de fusion du diphosphate initial. Le solide brunâtre obtenu est pulvérulent et cristallisé; son diagramme de diffraction X ne nous a pas permis de l'identifier. D'après le bilan pondéral de l'opération, il devrait s'agir d'un « métaphosphate acide ».

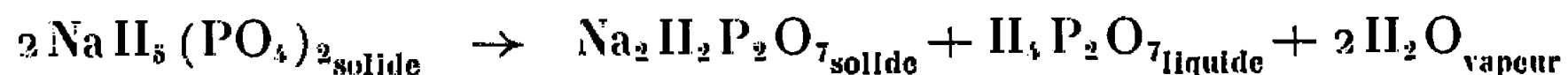
Le diphosphate monosodique maintenu sous une faible tension de vapeur d'eau (quelques millimètres de mercure) évolue lentement pour donner de l'orthophosphate hémisodique suivant le schéma



Un taux de transformation de 50 % environ a été atteint au bout de six mois. Par ailleurs, la stabilité thermique des deux sels  $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaH}_3(\text{PO}_4)_2$  est suffisante pour envisager à chaud la réaction inverse



En traitant sous vide entretenu à 75°C de l'orthophosphate hémisodique jusqu'à poids constant, la perte d'eau correspond effectivement à celle déduite de la réaction ci-dessus; mais le produit obtenu est un mélange équimoléculaire d'acide diphosphorique sirupeux et de diphosphate disodique cristallisé conformément à



bien qu'à la température de travail choisie le solide  $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ne se décompose pas sous vide.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(1) GIRAN, *Ann. Chim. Phys.*, 30, 1903, p. 247.

(2) PARTINGTON et WALLSOM, *Chem. News*, 136, 1928, p. 97.

(3) SILBER et NORBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4023 et NORBERT, *Thèse (Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 1).

(4) BERTHELOT et ANDRÉ, *Ann. Chim. Phys.*, 11, 1897, p. 197.

(5) GERBER et MILES, *Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 1938, p. 519.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, avenue Abbé Paul-Parguel, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénylation radicalaire de composés hétérocycliques bicycliques*. Note (\*) de MM. HENRI J. M. DOU et BRIAN M. LYNCH, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité radicalaire de certains hétérocycles aza-aromatiques bicycliques a été étudiée. Les résultats obtenus ne sont pas en concordance avec les calculs théoriques des valences libres de ces hétérocycles, ou de leurs acides conjugués. Seule une augmentation de réactivité globale due à la présence du cycle benzénique est mise en évidence.

A la suite de travaux préliminaires [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] sur la réactivité radicalaire de composés hétérocycliques aza-aromatiques monocycliques, vis-à-vis des radicaux libres phényle, nous avons envisagé la réactivité radicalaire de composés hétérocycliques aza-aromatiques bicycliques. La source de radicaux libres utilisée est le peroxyde de benzoyle, la température de réaction 115°C.

RÉSULTATS OBTENUS. — *a. Pourcentage des isomères :*

Hétérocycles phénylés.	Milieu.	Isomères formés total = 100 %.	Réf. milieu non acide.
Quinoléine.....	Acide Non acide	Pas de changement décelable	( <sup>3</sup> )
Isoquinoléine....	Acide Non acide	Pas de changement décelable	( <sup>1</sup> )
Quinoxaline.....	Acide Non acide	Phényl-2 : 77; phényl-(5 et 6) : 23 Phényl-2 : 71; phényl-(5 et 6) : 29	
Benzothiazole...	Acide Non acide	Phényl-2 : 94 Phényl-2 : 94	( <sup>3</sup> )
N-méthylbenzimidazole.....	Acide Non acide	Phényl-2 : 72; autres : 28 Phényl-2 : 71; autres : 29	

*b. Réactions de compétition.* — Elles sont effectuées avec le nitrobenzène comme témoin. Les nombres donnés indiquent la réactivité comparée des divers hétérocycles, la valeur de la réactivité du nitrobenzène étant prise égale à 1.

Hétérocycles considérés.	Milieu réactionnel.	Réactivité relative au nitrobenzène.
Quinoléine.....	Acide Non acide	3,09 1,48
Isoquinoléine.....	Acide Non acide	3,84 1,9
Quinoxaline.....	Acide Non acide	7,8 6,9
Benzothiazole.....	Acide Non acide	3,15 2,62
N-méthylbenzimidazole.....	Acide Non acide	11,5 2,37



DISCUSSION. — A l'inverse des hétérocycles monocycliques, on constate ici que le passage de la base à son acide conjugué ne conduit pas à une localisation de la réactivité radicalaire sur une position donnée. Cela est possible, puisqu'il est montré que dans le cas de ces composés, les croisements de chemin réactionnel interdisent une comparaison valable entre calculs théoriques et résultats expérimentaux [(<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)].

On constate aussi une nette augmentation de réactivité globale par rapport aux hétérocycles monocycliques. Cette remarque est conforme à ce qu'on a observé en série homocyclique, en passant du benzène à ses homologues polycycliques [(<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>)]. On peut remarquer aussi que l'introduction d'un second hétéroatome dans la molécule (deux atomes d'azote) en position  $\beta$  ou  $\gamma$  par rapport au premier accroît de façon très nette le taux de phénylation total, ce qu'on observe de façon analogue avec les composés monocycliques.

On peut donc dire que la phénylation des composés considérés bien qu'elle ne conduit pas à une vérification des calculs théoriques (augmentation de la réactivité de la position  $\alpha$  de l'azote des acides conjugués) (<sup>9</sup>) rend cependant compte de l'augmentation de réactivité due à l'adjonction d'un cycle benzénique dans la molécule.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) HENRI J. M. DOU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 687.

(<sup>2</sup>) HENRI J. M. DOU et B. M. LYNCH, *Tetrahedron Letters*, 14, 1965, p. 897.

(<sup>3</sup>) K. H. PAUSACKER, *Austral. J. Chem.*, 2, 1958, p. 200.

(<sup>4</sup>) L. K. DYALL, Newcastle University Collège, Tigh's Hill N.S.W. Australie, Communication personnelle.

(<sup>5</sup>) A. NAGASAKA, R. ODA et S. NUKINA, *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem.*, 57, 1954, p. 227.

(<sup>6</sup>) R. D. BROWN et R. D. HARCOURT, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3451.

(<sup>7</sup>) D. R. AUGOOD, *Ph. D. Thesis*, London, 1958.

(<sup>8</sup>) C. WALLING, *Free Radical in solution*, John Wiley and Sons, New-York, 1957.

(<sup>9</sup>) R. D. BROWN, *Quart. Rev.*, 4, 1952, p. 63.

(H. J. M. D. : *Institut de Pétrochimie  
et de Synthèse organique industrielle de Marseille, Bouches-du-Rhône;*  
B. M. L. : *Département de Chimie, Saint-Francis-Xavier University  
Antigonish N. S., Canada.*)

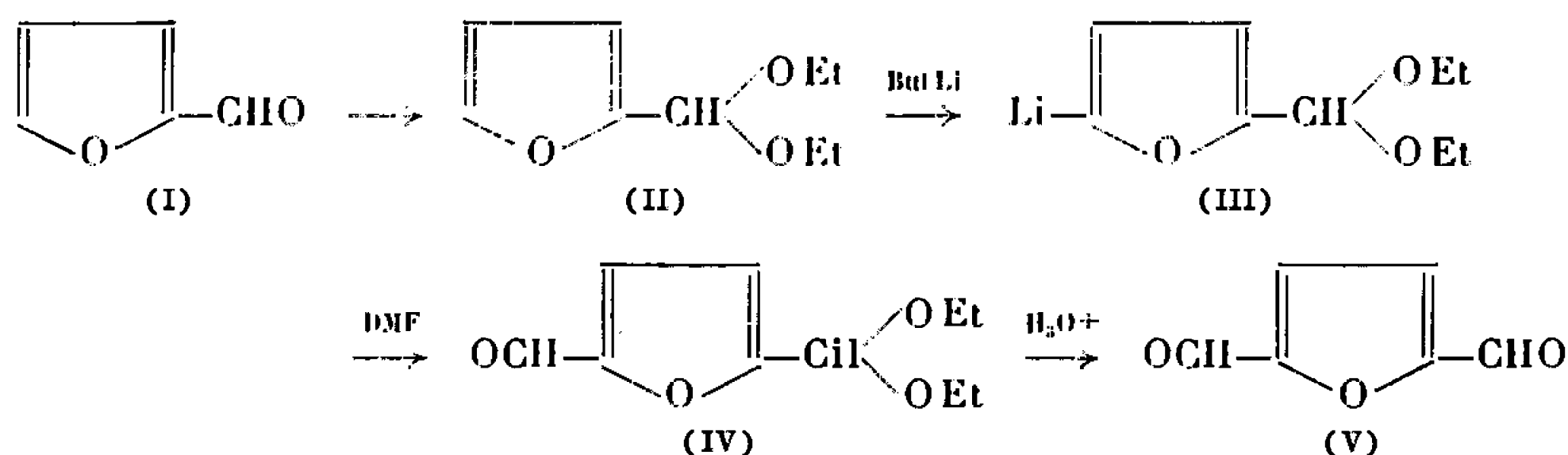


CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés dissymétriques du diformyl-2.5 furanne*. Note (\*) de MM. PAUL PASTEUR et CLAUDE PLANTARD, présentée par M. Georges Champetier.

L'acétal cyclique obtenu par action du méthyl-2 pentanediol-2.4 sur le furfural permet de préparer facilement une série de formyl-2 furannes substitués en 5 par des groupes vinyliques. A partir de ces derniers composés on peut obtenir des bis-vinyl-2.5 furannes dissymétriques et des aryliminométhyl-2 vinyl-5 furannes.

A notre connaissance deux préparations du diformyl-2.5 furanne ont été décrites [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)].

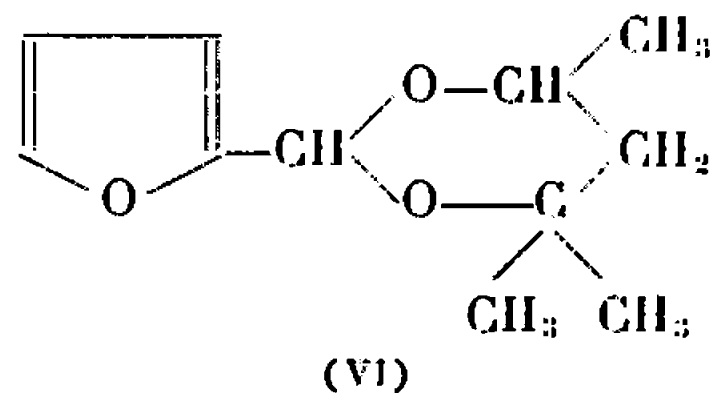
En ce qui nous concerne, nous avons obtenu ce composé à partir du furfural grâce aux réactions suivantes :



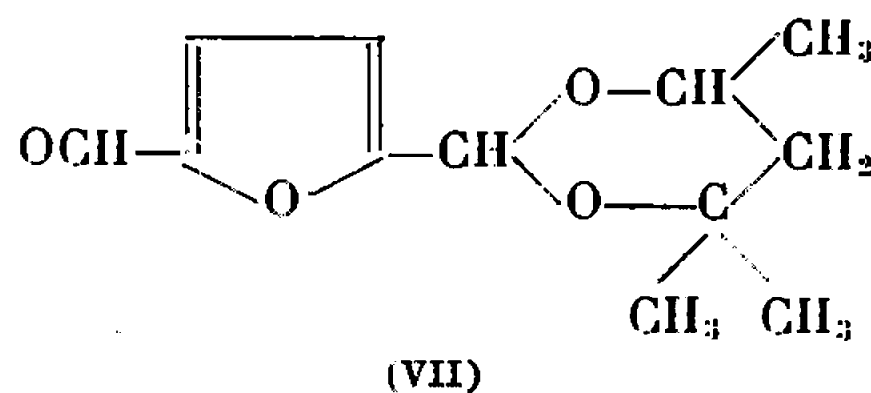
Le dialdéhyde (V), préparé avec un rendement de 36 % cristallise en paillettes incolores brillantes fondant à 109-110°C.

Les quatre protons sont caractérisés par deux signaux, l'un à  $9,85 \cdot 10^{-6}$  (2 protons aldéhydiques), l'autre à  $7,33 \cdot 10^{-6}$  (2 protons du cycle) par R.M.N.

Nous avons essayé d'obtenir des produits de condensation de l'aldéhyde acétal (IV). Or, nous avons rencontré quelques difficultés dans cette tentative car cet acétal est relativement fragile; pour pallier cet inconvénient, nous l'avons remplacé par l'acétal cyclique obtenu par action du méthyl-2 pentane diol-2.4 sur le furfural :



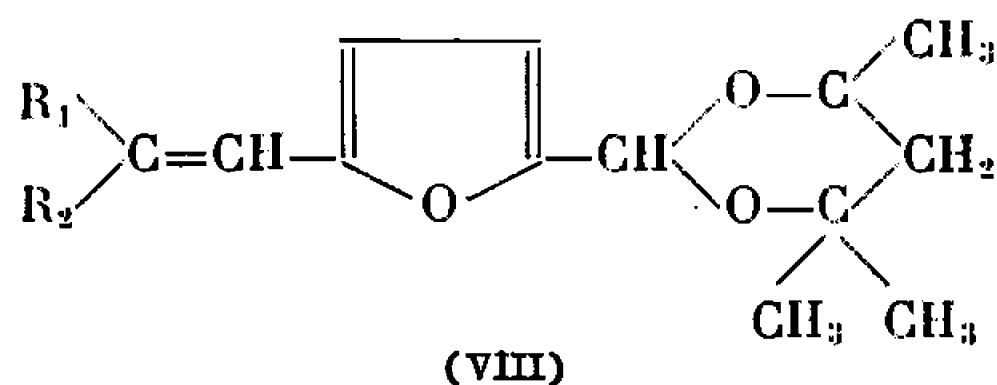
Ce dernier nous conduit par la même méthode que précédemment à l'aldéhyde acétal :





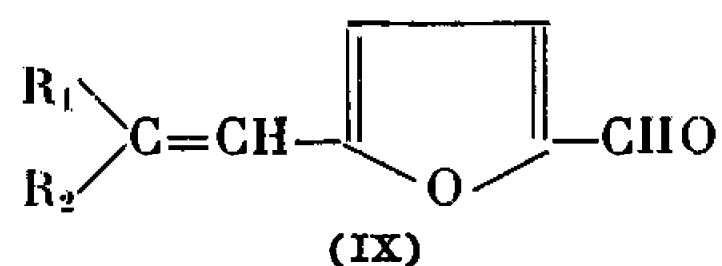
En ce cas, la stabilité de la fonction acétal cyclique, accrue par l'effet — M de la fonction aldéhyde, est telle que (VII) résiste à l'hydrolyse et qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir le dialdéhyde (V) à partir de ce composé.

Cependant, (VI) qui n'a pas comme (VII) une fonction aldéhyde libre, s'hydrolyse en régénérant le furfural. De même, les composés de formule

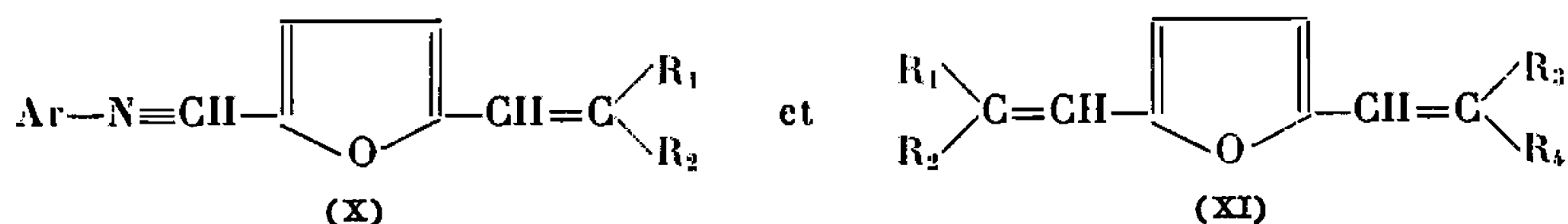


obtenus en condensant (VII) sur des composés à hydrogène mobile (cétones, méthylènes actifs) s'hydrolysent aussi sans difficulté, la fonction acétal n'étant plus stabilisée par le groupe —CHO.

On obtient ainsi une série d'aldéhydes furanniques,



grâce auxquels on accède à des composés de substitution  $\alpha$ ,  $\alpha'$  dissymétriques du furanne :



Donnons les caractéristiques des différents produits obtenus :

(VI) (*Furyl-2'*)-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3. — Liquide incolore et sirupeux;  $n_D^{20}$  1,4745;  $d_{20,3}^{20,3}$  1,0617;  $E_A$  58°C.

Analyse :  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , calculé %, C 67,32; H 8,22; trouvé %, C 67,5; H 8,5.

(VII) [(*Formyl-5'*) *furyl-2'*]-2 triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3. — F 60-61°C.

Analyse :  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , calculé %, C 64,26; H 7,19; trouvé %, C 64,5; H 7,1.

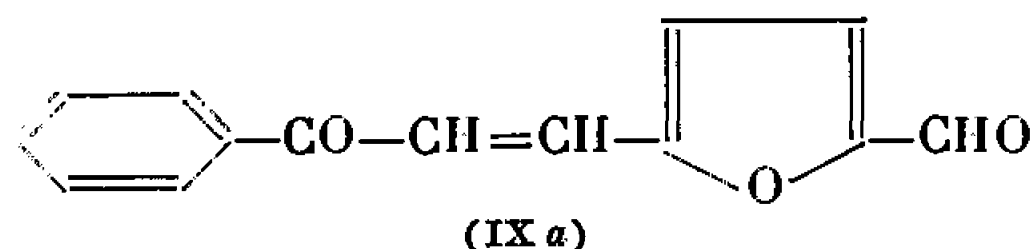
(VIII) En ce qui concerne la série des composés (VIII), les résultats sont résumés dans le tableau suivant dans lequel  $\begin{array}{l} \text{R}_1 \diagup \\ \text{R}_2 \diagdown \end{array} \text{CH}_2$  représente le

composé condensé sur la fonction aldéhyde afin d'obtenir le groupe  $\begin{array}{l} \text{R}_1 \diagup \\ \text{R}_2 \diagdown \end{array} \text{C} = :$



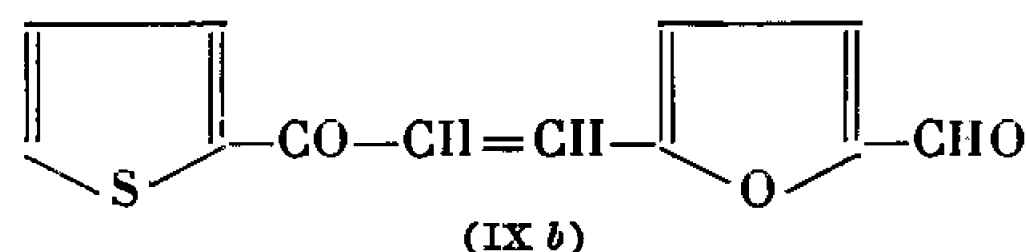
$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	Couleur.	F (°C).	Formule.	Analyses.					
				Calculé %.			Trouvé %.		
				C.	H.	N.	C.	H.	N.
Phényl- isoxazolone...	Jaune	159	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	68,64	5,76	3,81	68,6	5,5	3,8
Phénylméthyl- pyrazolone...	Rouge	142	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	69,45	6,35	7,36	69,1	6,2	7,2
Acéto- phénone.....	Jaune	139	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	73,59	6,79	—	73,9	6,5	—
Acétyl-2- thiophène....	»	182	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S	65,03	6,06	—	64,8	5,8	—
Acétyl-2 furanne.....	»	163	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	68,33	6,37	—	68,1	6,2	—
Acétyl-2 pyridine.....	»	114	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	69,70	6,46	—	69,9	6,2	—

(IX) Nous avons isolé les trois aldéhydes suivants :



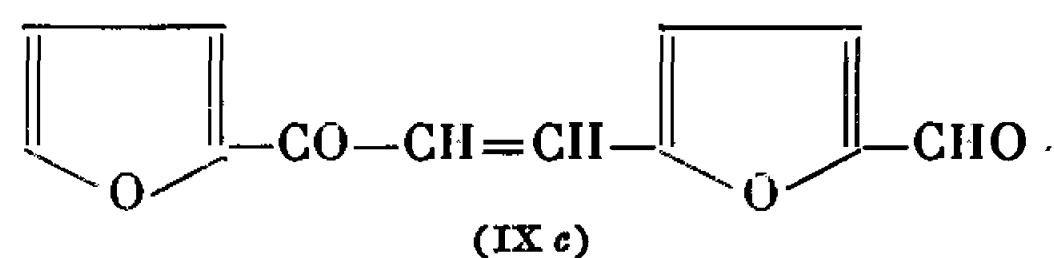
Cristaux jaune très pâle. F 97°C.

Analyse : C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>; calculé %, C 74,32; H 4,45; trouvé %, C 74,1; H 4,5.



Cristaux jaune très pâle. F 119°C.

Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, calculé %, C 62,07; H 3,47; trouvé %, C 61,9; H 3,5.



Cristaux jaune très pâle. F 140°C.

Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, calculé %, C 66,66; H 3,73; trouvé %, C 66,4; H 3,7.

(X) Les trois aldéhydes précédents ont été condensés avec un certain nombre d'amines aromatiques. On obtient des imines (X) bien cristallisées dont la couleur varie du jaune à l'orange.

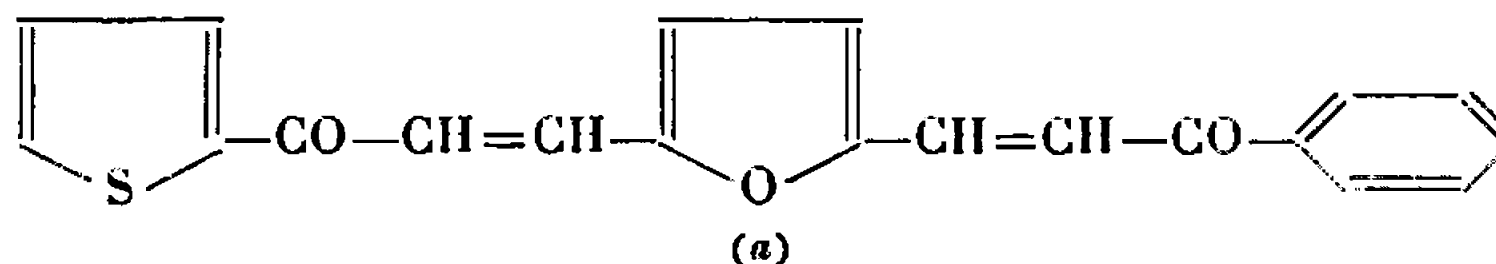
(IX a) a été condensé avec l'aminopiridine (F 174°C), l'*o*-aminophénol (F 145°C), le *m*-aminophénol (F 188°C), le *p*-aminophénol (F 226°C), la *p*-anisidine (F 130°C), la *p*-toluidine (F 137°C), la *m*-toluidine (F 88°C).

(IX b) a été condensé avec l'aminopiridine (F 221°C), la *p*-anisidine (F 151°C), la *p*-phénétidine (F 128°C), la  $\beta$ -naphtylamine (F 165°C) et la *p*-toluidine (F 146°C).



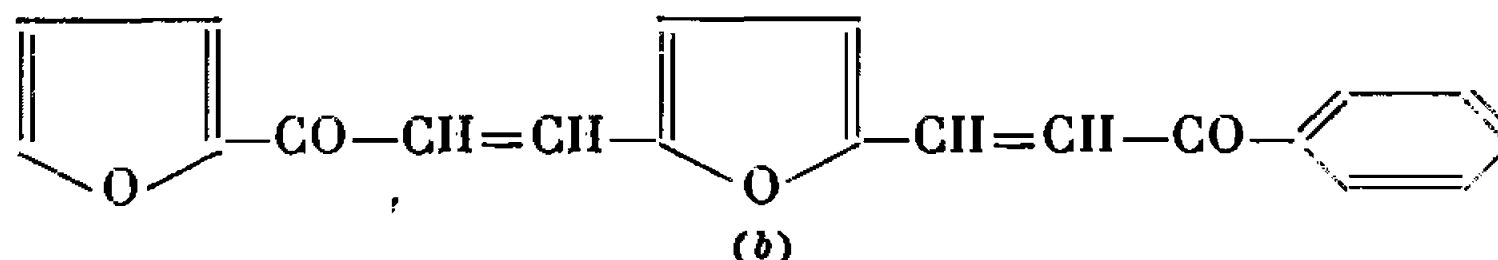
(IX c) a été condensé avec l'aminopyrine (F 206°C), l'*o*-aminophénol (F 151°C), le *m*-aminophénol (F 204°C), le *p*-aminophénol (F 220°C), la *p*-anisidine (F 159°C), la *p*-phénétidine (F 142°C), la  $\beta$ -naphtylamine (F 160°C).

(XI) Enfin, toujours à partir des aldéhydes (IX), nous avons préparé les deux composés divinyliques dissymétriques suivants :



Aiguilles jaune orange; F 168°C.

Analyse :  $C_{20}H_{14}O_3S$ , calculé %, C 71,83; H 4,22; trouvé %, C 71,9; H 4,4.



Cristaux jaune orangé; F 148°C.

Analyse :  $C_{20}H_{14}O_4$ , calculé %, C 75,46; H 4,43; trouvé %, C 75,2; H 4,5.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) W. F. COOPER et W. H. NUTTALL, *Proc. Chem. Soc.*, 28, p. 139 et *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1074-1081.

(<sup>2</sup>) K. Y. NOVITSKII, V. P. VOLKOV et YU. K. YUR'EV, *Zhur. Obshchei Khim.*, 31, 1961, p. 538-541.

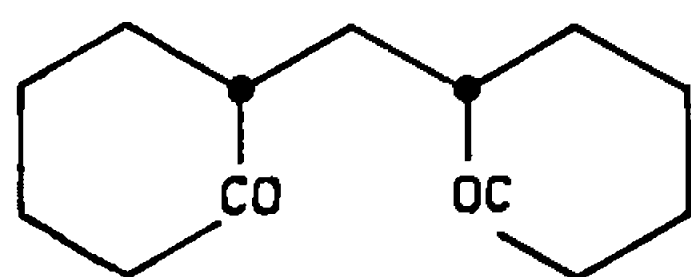
(Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen,  
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)



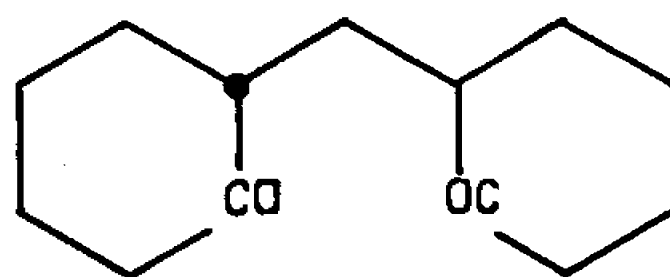
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du formaldéhyde sur la cyclohexanone.*  
*Configuration des dioxo-2.2' dicyclohexylméthanes.* Note (\*) de MM. ALAIN  
 Palsky, JEAN HUET et JACQUES DREUX, présentée par M. Charles Dufraisse.

La condensation du trioxyméthylène sur la cyclohexanone conduit à un mélange de dioxo-2.2' dicyclohexylméthanes diastéréoisomères qui ont été isolés; leurs configurations ont été déterminées par l'étude de la stéréochimie des dihydroxy-2.2' dicyclohexylméthanes correspondants.

La condensation du trioxyméthylène sur la cyclohexanone en présence de potasse méthanolique <sup>(1)</sup> conduit aux dioxo-2.2' dicyclohexylméthanes méso (I a) et thréo (I b) (Rdt 50 %) :



(I a) Méso.



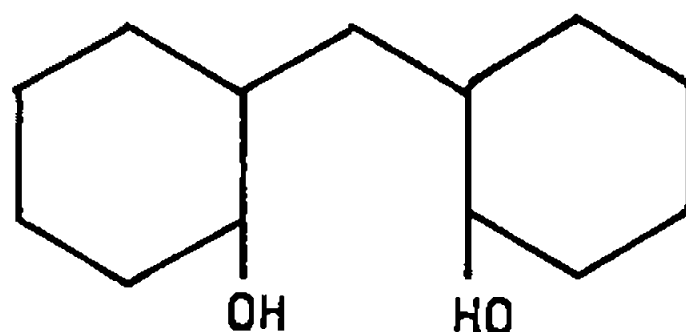
(I b) Thréo.

Le dosage des deux épimères est effectué par chromatographie gazeuse à une température telle (120°) que l'épimérisation thermique est négligeable.

Les pourcentages relatifs des deux isomères dans le mélange réactionnel, avant distillation, sont de 45 % pour (I a) et de 55 % pour (I b).

Par distillation on obtient le mélange des deux isomères ( $E_b$  135-145°); à partir de cette fraction (I b) est séparé par recristallisation dans l'hexane, (I a) est isolé du filtrat par chromatographie sur colonne de florisil (éluant : hexane-acétate d'éthyle : 7/1).

En raison de l'impossibilité pratique de résoudre directement la dicétone, thréo, nous avons déterminé la stéréochimie de (I a) et de I b) par l'étude de leurs produits de réduction, les dihydroxy-2.2' dicyclohexylméthanes :



Chaque dicétone donne par réduction trois glycols diastéréoisomères; à partir de I a) : (II a) *cis-cis* (méso), (III a) *trans-trans* (méso) et (IV a) *cis-trans*; à partir de (I b) : (II b) *cis-cis*, (III b) *trans-trans* et (IV b) *cis-trans*.



On remarque que des deux glycols *trans-trans* (III *a*) et (III *b*), seul (III *b*) est dédoublable. La résolution de (III *b*) permet ainsi de déterminer la configuration de la dicétone (I *b*).

Par réduction de Meerwein, à partir de (I *b*) on obtient (Rdt 48 %) : (III *b*) et des traces de (II *b*) et (IV *b*).

Après réduction de (I *b*) par l'hydruure de lithium et d'aluminium, on sépare trois produits par chromatographie sur colonne de silice : (III *b*), (IV *b*) et des traces de (II *b*).

L'hydrogénation de (I *b*) en présence de nickel Raney donne, par chromatographie sur colonne de silice, les isomères (II *b*), (IV *b*) et des traces de (III *b*).

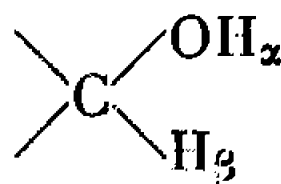
Nous avons déterminé la configuration de (II *b*), (III *b*) et (IV *b*) par spectrographie infrarouge (<sup>2</sup>), en étudiant les vibrations de valence  $\nu(\text{C—O})$  de la liaison carbone-oxygène de l'hydroxyle dans le domaine 1100-900  $\text{cm}^{-1}$ . (On admet que le substituant du carbone 1 est équatorial.)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Glycol.	$\nu(\text{C—O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).	OH.	Configuration.
(II <i>b</i> ).....	973	<i>a</i>	<i>cis-cis</i>
(III <i>b</i> ).....	1031	<i>e</i>	<i>trans-trans</i>
(IV <i>b</i> ).....	$\left\{ \begin{array}{l} 974 \\ 1031 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ e \end{array} \right.$	<i>cis-trans</i>

Ces configurations sont confirmées par R. M. N.; on remarque que (II *b*) possède un axe de symétrie; les deux  $\text{H}_\alpha$  des deux groupes



sont donc équivalents et ne donneront qu'un seul signal; il en est de même pour les  $\text{H}_\beta$ . Le même raisonnement effectué sur (III *b*) permet de prévoir pour le spectre de R. M. N. de ce composé un seul signal pour les  $\text{H}_\alpha$  et un seul signal pour les  $\text{H}_\beta$ . Dans le cas de (IV *b*) on doit observer des signaux différents pour les deux  $\text{H}_\alpha$ , ainsi que pour les deux  $\text{H}_\beta$ .

Le signal de  $\text{H}_\alpha$  est localisé par réaction d'échange avec  $\text{D}_2\text{O}$ ; il donne un doublet dû au couplage ( $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ ).

La comparaison des déplacements chimiques des  $\text{H}_\beta$  permet de déterminer la nature des hydroxyles et la configuration des trois isomères (<sup>3</sup>).

Les mesures effectuées dans le D. M. S. O. deutéré (60 Mc/s, référence T. M. S.) sont résumées dans le tableau II.



TABLEAU II.

Glycol.	$\delta H_x$ .	J ( $H_x, H_y$ ) (c/s).	$\delta H_y$ .	$H_y$ .	Configuration.
(II b).....	3,9 . 10 <sup>-6</sup>	4	3,5 . 10 <sup>-6</sup>	e	cis-cis
(III b).....	4,2 »	5	2,85 »	a	trans-trans
(IV b).....	3,95 »	4	3,5 »	e	cis-trans
	4,15 »	5	2,85 »	a	

Par action du chlorure de (—)-menthoxyacétyle sur (III b) on obtient (Rdt 85 %) le di-(—)-menthoxyacétate de (III b), qui est un mélange de deux diastéréoisomères séparables par chromatographie sur couche mince. L'un des diastéréoisomères (V) est isolé par recristallisation dans l'hexane; par saponification on obtient la forme lévogyre de (III b).

La configuration du glycol *trans-trans* (III b) étant ainsi établie, la dicétone (I b) a la configuration thréo et par suite (I a) possède la configuration méso.

*Dioxo-2.2' dicyclohexylméthane thréo* C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (I b). — F 58° (hexane);  $\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$  290 m $\mu$ . ( $\epsilon$  44);  $\nu$  (C=O) 1700 cm<sup>-1</sup>; *dioxime* F 130° (eau-alcool).

*Dioxo-2.2' dicyclohexylméthane méso* C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (I a). — F 51° (hexane);  $\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$  289 m $\mu$ . ( $\epsilon$  47);  $\nu$  (C=O) 1700 cm<sup>-1</sup>; *dioxime* F 191° (eau-alcool).

*Dihydroxy-2.2' dicyclohexylméthane cis-cis* C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (II b). — F 128° (benzène-hexane);  $\nu$  (C—O) 973 cm<sup>-1</sup>.

(±)-*dihydroxy-2.2' dicyclohexylméthane trans-trans* C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (III b). — F 151° (benzène);  $\nu$  (C—O) 1031 cm<sup>-1</sup>.

*Dihydroxy-2.2' dicyclohexylméthane cis-trans* C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (IV b). — F 98° (benzène-hexane);  $\nu$  (C—O) 974 et 1031 cm<sup>-1</sup>.

*Di - (—) - menthoxyacétate de (—) - dihydroxy-2.2' dicyclohexylméthane* C<sub>37</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub> (V). — F 96° (hexane); CHCl<sub>3</sub> [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> -112°.

(—)-*dihydroxy-2.2' dicyclohexylméthane trans-trans* C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. — F 92° (benzène); CH<sub>3</sub>OH ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> - 92°;  $\nu$  (C—O) 1031 cm<sup>-1</sup>).

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(<sup>1</sup>) J. COLONGE, J. DREUX et H. DELPLACE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1635.

(<sup>2</sup>) M. MOREAU, R. LONGERAY et J. DREUX, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4171.

(<sup>3</sup>) N. BHACCA, D. WILLIAMS, *Applications of N. M. R. Spectroscopy in Organic Chemistry*, Holden Day, San Francisco, 1964, p. 78.

(Faculté des Sciences, Institut de Chimie,  
93, rue Pasteur, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône.)



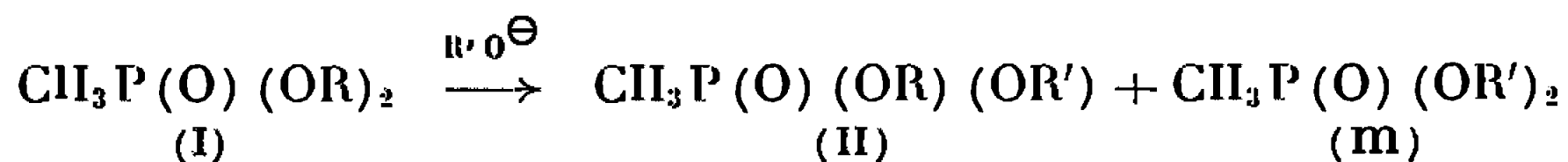
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transestérification de phosphonates par le cyclohexanol et l'alcool pinacolique*. Note (\*) de MM. HENRI CHRISTOL et CLAUDE MARTY, transmise par M. Max Mousseron.

La transestérification de méthylphosphonates de dialkyle symétriques par le cyclohexanol ou l'alcool pinacolique conduit de façon prépondérante ou uniquement aux méthylphosphonates mixtes.

La transestérification de phosphonates de diéthyle par le butanol en présence de sodium a été déjà réalisée. Il est mentionné dans la littérature que les deux groupes éthoxyles sont remplacés et qu'on obtient les phosphonates de dibutyle (<sup>1</sup>). Toutefois ce résultat est assez surprenant si on le compare à celui de l'hydrolyse basique de phosphonates qui conduit surtout (ou seulement) aux monoacides (<sup>2</sup>).

Nous avons donc envisagé d'étudier la transestérification de méthylphosphonates symétriques (I, R = CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) par deux alcools secondaires à six atomes de carbone mais différemment encombrés : le cyclohexanol et l'alcool pinacolique.

Le phosphonate (I, R = CH<sub>3</sub>) [ $n_D^{19}$  1,4109, infrarouge : P(O) 1248 cm<sup>-1</sup>, (P)—O—C 1031 cm<sup>-1</sup>] traité par le cyclohexanol en présence d'un peu de cyclohexanolate de sodium pendant 8 h à 158° donne 45 % de produits de transestérification. On isole un mélange 9/1 d'ester mixte (II, R = CH<sub>3</sub>, R' = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) et d'ester symétrique (III, R' = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).



Ces esters ont été identifiés par synthèse à partir du dichlorure de l'acide méthane phosphonique.

L'ester symétrique (III, R' = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) est obtenu (Rdt 60 %) par substitution directe des deux chlores au moyen du cyclohexanolate de sodium,  $\bar{E}_{0,15}$  123°,  $n_D^{20}$  1,4750, infrarouge : P(O) 1243 cm<sup>-1</sup>, (P)—O—C 986 cm<sup>-1</sup>.

L'ester mixte (II, R = CH<sub>3</sub>, R' = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) a été obtenu par deux voies :

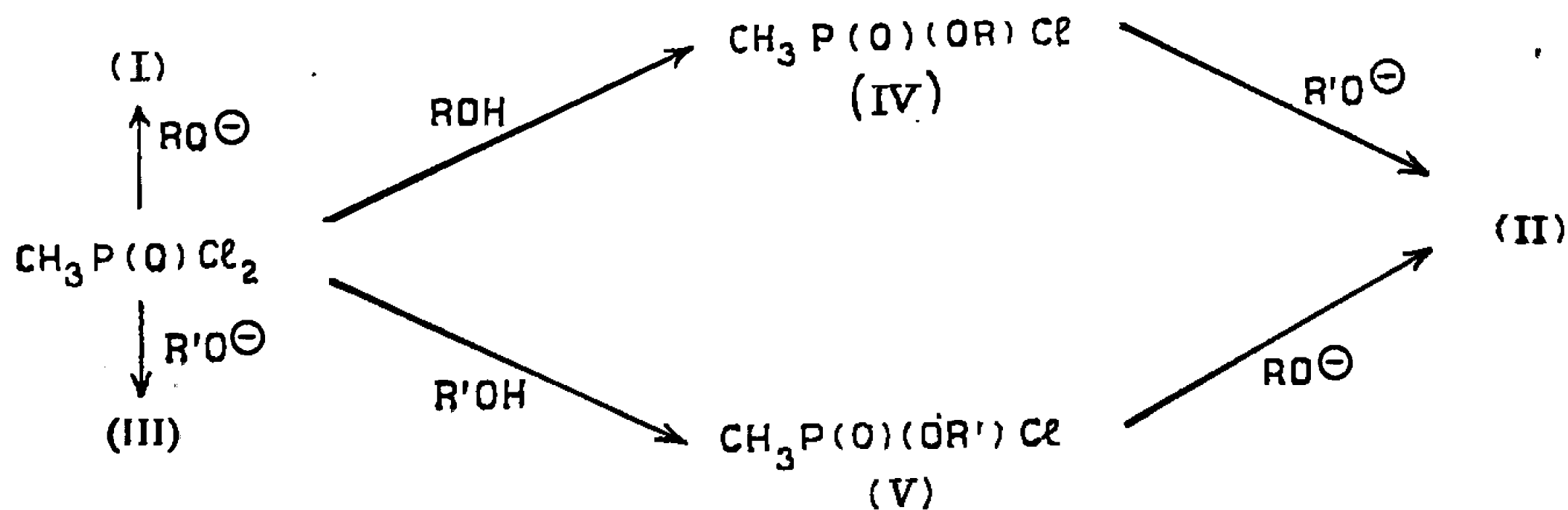
1° Par action du méthanol dans la pyridine sur le chlorure de l'acide méthane phosphonique à 0°, on isole intermédiairement le dérivé chloré (IV, R = CH<sub>3</sub>), Rdt 50 %,  $\bar{E}_{20}$  75°,  $n_D^{21}$  1,4411, infrarouge : P(O) 1263 cm<sup>-1</sup>, (P)—O—C 1047 cm<sup>-1</sup>, P—Cl 520 cm<sup>-1</sup>.

La substitution du second chlore est réalisée par une solution de cyclohexanolate de sodium (Rdt 60 %).



2° Par action du cyclohexanol dans la pyridine sur le chlorure d'acide, on obtient un autre dérivé monochloré (V,  $R' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ), Rdt 35 %,  $\bar{E}_3 110^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4741$ , infrarouge :  $\text{P}(\text{O}) 1263 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C} 999 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{P}-\text{Cl} 521 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier conduit à l'ester mixte par action du méthylate de sodium en solution dans le méthanol, Rdt 65 %,  $\bar{E}_{10} 113^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4510$ .

Les échantillons de cet ester (II,  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ) préparés par les deux voies précédentes et par transestérification présentent le même spectre infrarouge :  $\text{P}(\text{O}) 1247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C} 1030$  et  $993 \text{ cm}^{-1}$ .



La transestérification du méthylphosphonate de diéthyle (I,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ) réalisée dans les mêmes conditions donne aussi avec un rendement de 30 % un mélange d'ester mixte (II,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ) très prépondérant et d'ester symétrique (III,  $R' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ) que nous avons identifiés selon la méthode décrite précédemment. Les caractéristiques des composés isolés sont les suivantes : (IV,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ), Rdt 58 %,  $\bar{E}_{20} 79^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4350$ , infrarouge :  $\text{P}(\text{O}) 1259 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C} 1028 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{P}-\text{Cl} 515 \text{ cm}^{-1}$ ; (II,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ), Rdt 50 % à partir du précédent,  $\bar{E}_3 115^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4480$ , infrarouge :  $\text{P}(\text{O}) 1241 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C} 1029$  et  $990 \text{ cm}^{-1}$ .

Les deux phosphonates (I) ont ensuite été traités, en présence de sodium, par un excès d'alcool pinacologique, 8 h à  $123^\circ\text{C}$ .

Dans ces conditions, le méthylphosphonate de diéthyle (I,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ) fournit uniquement l'ester mixte [II,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] et la transestérification ne s'effectue qu'à 30 %.

Ici encore, l'identification de cet ester mixte a été réalisée par synthèse à partir du dichlorure de méthane phosphonyl en utilisant les deux voies précédemment signalées.

1° Par action de l'éthanol en présence de pyridine à  $0^\circ$ , on obtient le dérivé monochloré (IV,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ) déjà décrit, qui, soumis à l'action du pinacolate de sodium donne l'ester mixte [II,  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] identique au composé issu de la transestérification; Rdt 60 %,  $\bar{E}_{23} 112^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4222$ , infrarouge :  $\text{P}(\text{O}) 1248 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C} 1054$ ,  $992$  et  $968 \text{ cm}^{-1}$ .



2° En traitant  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  par l'alcool pinacolique, on isole le dérivé monochloré [V,  $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], Rdt 50 %,  $\text{E}_D^{20}$  84°,  $n_D^{20}$  1,4404, infrarouge :  $\text{P}(\text{O})$  1269  $\text{cm}^{-1}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$  978 et 992  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{P}-\text{Cl}$  542  $\text{cm}^{-1}$ . On soumet ensuite ce composé à l'action de l'éthylate de sodium pour retrouver encore l'ester mixte [II,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], Rdt 60 %.

Nous avons par ailleurs préparé et étudié l'ester symétrique [III,  $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] qu'on obtient par alcoololyse de  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  au moyen du pinacolate de sodium, Rdt 41 %,  $\text{E}_D^{20}$  103°,  $n_D^{20}$  1,4370, infrarouge :  $\text{P}(\text{O})$  1248  $\text{cm}^{-1}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$  963 et 990  $\text{cm}^{-1}$ .

Enfin, le méthylphosphonate de méthyle (I,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ), transestérifié par l'alcool pinacolique, se comporte comme son homologue éthylé et conduit exclusivement à l'ester mixte [II,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $\text{E}_D^{20}$  103°,  $n_D^{20}$  1,4281.

La transestérification donne donc des résultats analogues à ceux que fournit l'hydrolyse basique des phosphonates. L'attaque sur le phosphore d'un nucléophile  $\text{R}'\text{O}^-$  provoque surtout la monosubstitution d'un groupe alcoyle. Cette réaction de substitution relativement lente paraît surtout influencée par l'effet stérique du groupe attaquant. En effet, en remplaçant dans le réactif alcoolate, le groupe cyclohexyle par le groupe pinacolyle plus encombré, on n'obtient plus la disubstitution et l'on diminue le rendement, donc la vitesse de réaction.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(<sup>1</sup>) M. SANDER, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1220.

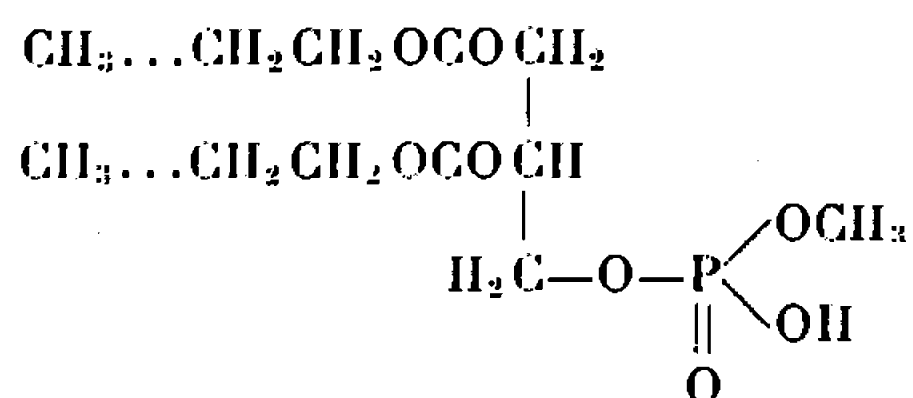
(<sup>2</sup>) R. RABINOWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4565; E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER et J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1817; E. CHERBULIEZ, A. GABBAI, F. HUNKELER et J. RABINOWITZ, *Ibid.*, 45, 1962, p. 2669; E. CHERBULIEZ, G. WEBER et J. RABINOWITZ, *Ibid.*, 46, 1963, p. 2464.

(École Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le phosphatidylméthanol, un phospholipide isolé d'une souche de crown-gall de vigne.* Note (\*) de M. **ROLAND DOUCE**, Mlle **MARGUERITE FAURE** et Mme **JACQUELINE MARÉCHAL** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons isolé un phospholipide dont la molécule est constituée par l'ester monométhylique de l'acide  $\alpha$ -glycérophosphorique estérifié par deux acides gras.



Étudiant les phospholipides de tissus normaux et tumoraux de végétaux, l'un de nous [R. D. (2)] a décelé dans les cultures *in vitro* d'une souche de crown-gall de vigne la présence d'un phospholipide qui ne pouvait être identifié à aucun des composés actuellement connus. Ceci nous a incités à isoler cette substance et à établir sa constitution.

La souche de crown-gall est cultivée sur milieu de Heller additionné de vitamine B<sub>1</sub> à la concentration de 10<sup>-6</sup> et de <sup>32</sup>P à la dose de 0,6 mCi par litre de milieu. On récolte les colonies à la phase active de croissance. On les fixe en les traitant par du méthanol bouillant pendant 3 mn et l'on extrait les phospholipides à 20° dans une atmosphère d'azote selon la méthode de Bligh et Dyer (3). La chromatographie de ces lipides sur papier imprégné d'acide silicique selon Marinetti révèle la présence d'une proportion importante d'un phospholipide X dont le R<sub>f</sub> est intermédiaire entre celui du diphosphatidylglycérol et celui de l'acide phosphatidique (fig. 1). Ce lipide coloré par le réactif du phosphore et marqué par le <sup>32</sup>P ne donne pas de réaction avec la ninhydrine; il réduit l'acide osmique et la fluorescence bleue qu'il donne avec la rhodamine laisse suspecter son caractère acide.

Ce phospholipide X n'est pas aisé à isoler. Il n'est pas précipitable par le chlorure de baryum en milieu méthylique. Par chromatographie sur colonne d'acide silicique, on le sépare difficilement des autres phosphatides et surtout des glycolipides car son élution se produit d'une manière très progressive sous l'action de solvants de polarités très différentes : une partie est éluee par le chloroforme et son élution totale n'est obtenue que par des mélanges éther-méthanol 70 : 30. Pour éliminer la totalité des glycolipides et des autres lipides non phosphorés, nous avons utilisé le procédé suivant : par traitement par une cellulose acide, les phospholipides sont



convertis en leur forme acide libre, on les fixe ensuite sur une cellulose basique d'où on les élue par du méthanol HCl; les glycolipides et autres lipides neutres n'étant pas retenus par la cellulose basique, ils sont éliminés. Les phospholipides contenus dans le méthanol HCl sont convertis en sel de potassium par notre technique habituelle (\*).

La solution méthylique obtenue renferme un mélange de phospholipides et des acides gras libres. On élimine les phospholipides précipitables par le chlorure de baryum et l'on convertit, à nouveau, en sel de potassium, les phospholipides non précipités. On sépare le phospholipide X par chromatographie sur acide silicique; l'élution fractionnée est réalisée par de l'éther renfermant des proportions croissantes de méthanol : 2,5, 5, 10, 15, 20, 30 et 100 %. Deux chromatographies successives donnent un produit pur dans l'éluat éther-méthanol 20 %.

La désacylation du phospholipide X par la méthode de Dawson libère un ester phosphorique hydrosoluble qui, par chromatographie, donne une tache située à l'emplacement du glycérophosphate cyclique (GPM, *fig. 4* et 5). Cet ester n'est cependant pas du glycérophosphate cyclique car il n'est pas converti en glycérophosphate (GP, *fig. 4*) par une hydrolyse douce (HCl N/10, 30 mn à 37°); il est nécessaire de le soumettre à une hydrolyse de 1 h dans HCl N pour obtenir cette conversion. Cet ester phosphorique n'est pas un artefact dû à la présence de méthanol dans le milieu de désacylation car on obtient le même produit lorsque l'opération est effectuée en milieu aqueux.

#### EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1, 2 et 3. — Chromatographie des phosphatides sur papier imprégné d'acide silicique. — Fig. 1 : Solvant, di-isobutylcétone-acide acétique-eau 40 : 20 : 3. Coloration : acide osmique. A, phosphatides témoins; B, phospholipide X = PM. — Fig. 2 et 3 : Solvant : di-isobutylcétone-acide acétique-eau 40 : 25 : 5. Révélation :  $^{32}\text{P}$ . Fig. 2 : Phospholipides extraits après fixation par le méthanol bouillant. Fig. 3 : Phospholipides extraits après fixation par l'eau bouillante.

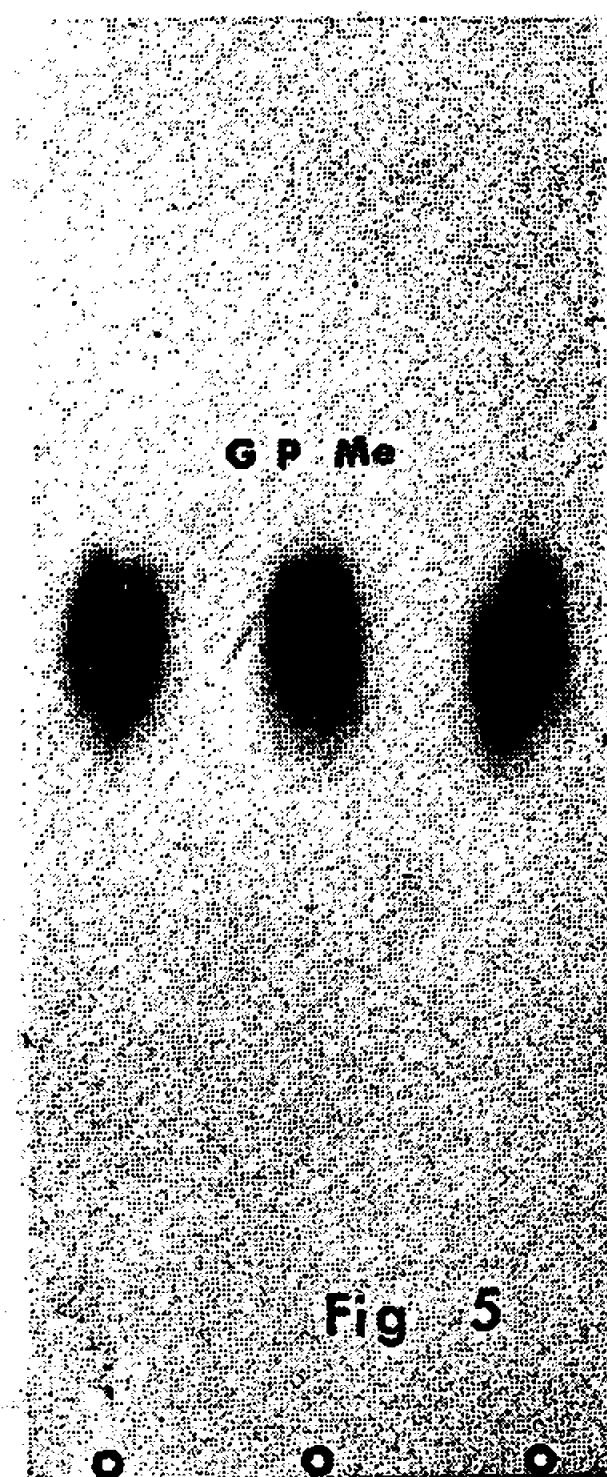
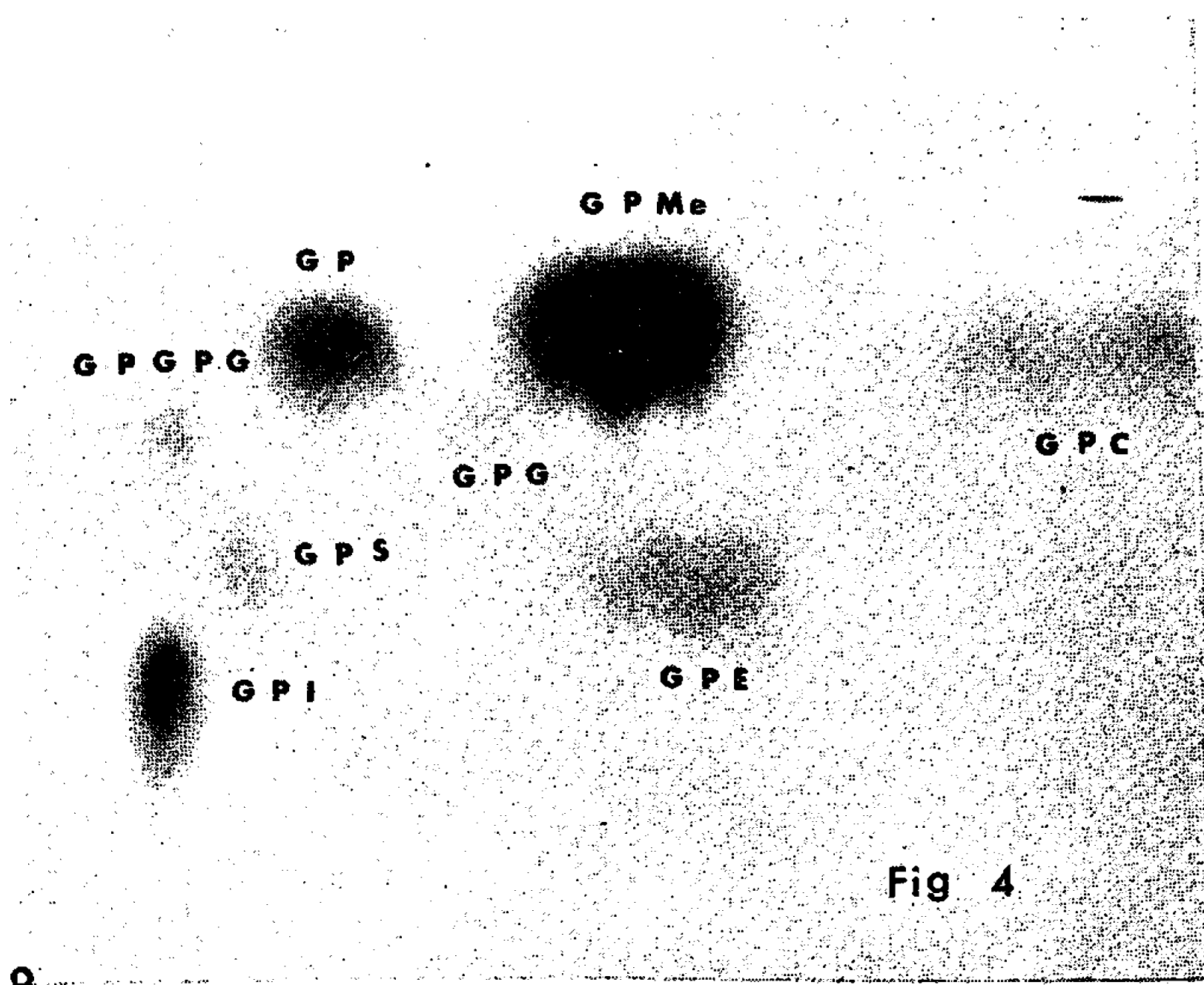
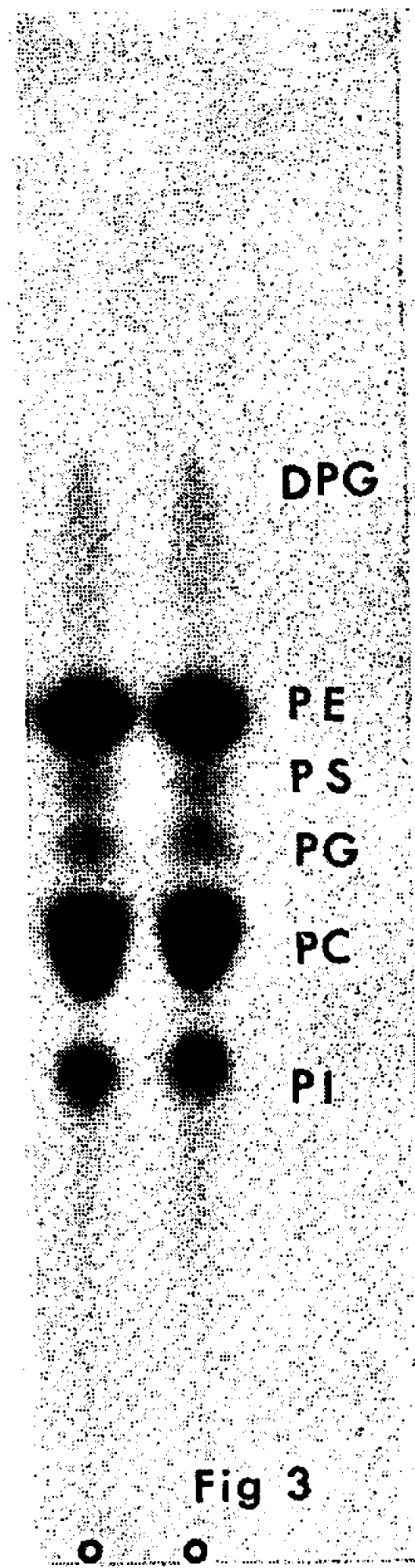
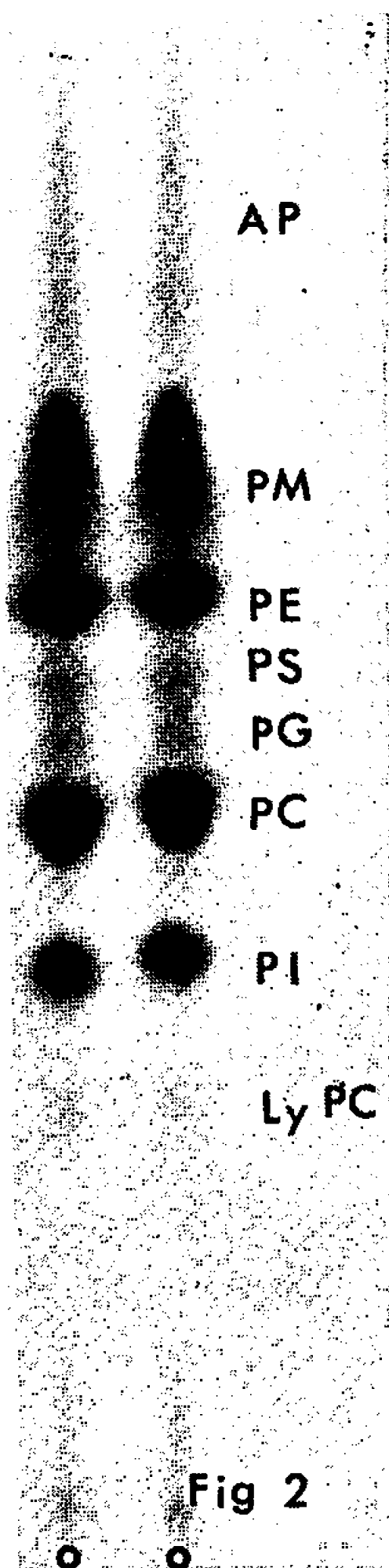
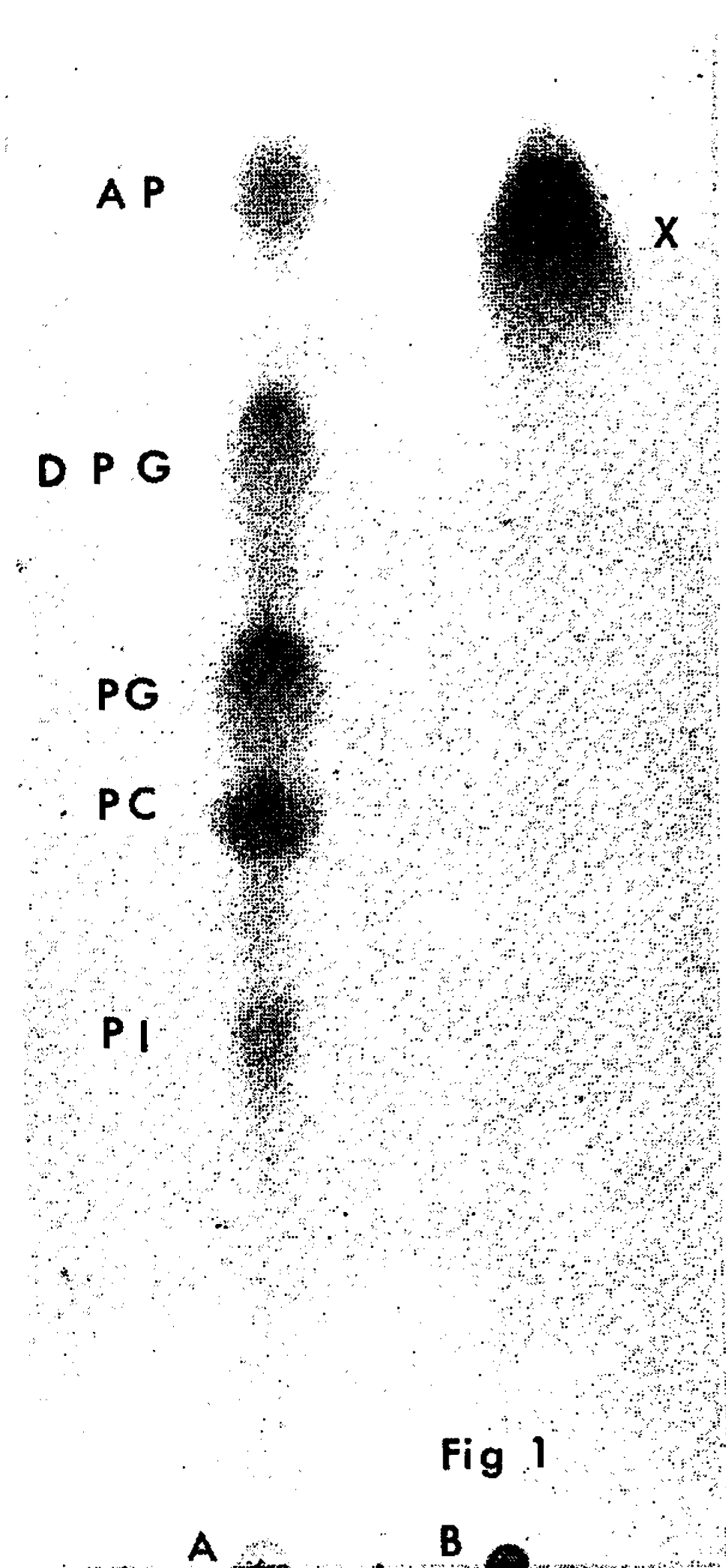
PI, phosphatidylinositol; PC, phosphatidylcholine; LyPC, lysophosphatidylcholine; PG, phosphatidylglycérol; PS, phosphatidylsérine; PE, phosphatidyléthanolamine; PM, phosphatidylméthanol; DPG, diphosphatidylglycérol; AP, acide phosphatidique.

Fig. 4. — Chromatographie bidimensionnelle sur papier des esters phosphoriques libérés par désacylation des phospholipides du crown-gall, fixé par le méthanol bouillant. 1<sup>er</sup> solvant : phénol-eau 100 : 38; 2<sup>e</sup> solvant : méthanol-acide formique-eau 80 : 13 : 7. Révélation :  $^{32}\text{P}$ .

Fig. 5. — Chromatographie de l'ester phosphorique libéré par désacylation du phospholipide X. Solvant : phénol-eau 100 : 38. Révélation :  $^{32}\text{P}$ .

GPI, glycérylphosphorylinositol; GPC, glycérylphosphorylcholine; GPG, glycérylphosphorylglycérol; GPS, glycérylphosphorylsérine; GPE, glycérylphosphoryléthanolamine; GPGPG, 1,3-diglycérylphosphorylglycérol; GPM, glycérylphosphorylméthanol; GP, glycérophosphate.











Le phospholipide X soumis aux méthodes analytiques que nous utilisons habituellement [(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)] nous a donné les résultats suivants :

- teneur en phosphore du sel de potassium : 4,14 %; azote : néant;
- présence d'une fonction acide fort par atome de phosphore et absence de fonction acide faible :  $H^+$  fort/P = 1,03;  $H^+$  faible/P = 0;
- acides gras-poids moléculaire moyen : 281; indice d'iode : 81;
- présence de 2 molécules d'acides gras par atome de phosphore (pesée des esters éthyliques des acides gras) : acides gras/P = 2,02;
- structure  $\alpha$  de l'acide glycérophosphorique contenu dans l'ester phosphorique hydrosoluble libérée par désacylation. L'oxydation périodique de ce composé donne naissance à une molécule de formol par atome de phosphore :  $HCHO/P = 0,96$ .

Le phospholipide inconnu est donc constitué par un radical phosphatidyl dont l'une des fonctions acides est estérifiée. Ce n'est pas de l'acide pyrophosphatidique car ce composé préparé par semi-synthèse (<sup>7</sup>) libère, lorsqu'on le désacyle par les procédés employés pour le phospholipide du crown-gall, uniquement de l'acide glycérophosphorique. Ce n'est pas non plus du phosphatidylglycéride (acide bisphosphatidique) que certains auteurs ont cru déceler dans des produits naturels (<sup>8</sup>); sa teneur en phosphore serait beaucoup plus faible (2,3 %) et la désacylation libérerait du glycéryl-phosphorylglycérol (GPG de la figure 4).

Dans le phospholipide inconnu, le radical phosphatidyl est donc estérifié par un alcool non azoté. Cet alcool ne renferme pas un autre hydroxyle libre voisin du phosphore car le phospholipide n'est pas dégradé par l'acide acétique chaud (<sup>9</sup>). Le poids moléculaire de cet alcool est calculé d'après le poids moléculaire du radical phosphatidyl analysé : 733 (sel de potassium) et d'après la teneur en phosphore du lipide pur : 4,14 % (sel de potassium). Ce poids moléculaire est très faible : 31; il correspond à celui du méthanol : 32. Pour rechercher le méthanol dans le diester phosphorique, nous avons soumis ce produit à une hydrolyse acide ( $H_2SO_4$ , 1 h à 100°) dans un tube scellé. Le méthanol libéré est recueilli par distillation de l'hydrolysât; on le soumet à une oxydation permanganique ménagée (<sup>10</sup>) qui le transforme en formol, formol qu'on caractérise et dose grâce à la coloration spécifique qu'il donne avec l'acide chromotrope en milieu sulfurique. Le dosage du méthanol et du phosphore dans le diester phosphorique donne un rapport  $MeOH/P = 0,97$ .

*Le phospholipide X est donc du phosphatidylméthanol.*

La présence d'alcool méthylique dans le phospholipide nous a surpris; ce fait nous a conduits à suspecter la production d'un artefact au cours de nos opérations en nous rappelant les anciennes observations de Bourquelot (1913) sur les glucosides végétaux : formation d'éthylglucoside sous l'action de l'émulsine d'amande en présence d'alcool à 85°. Il se produit un phénomène analogue avec les phospholipides du crown-gall. La fixation



du méthanol par le radical phosphatidyl s'effectue lors du traitement du tissu végétal par le méthanol bouillant. En effet, lorsque l'opération est réalisée avec du méthanol marqué ( $^{14}\text{C}$ ), le phosphatidylméthanol est lui-même marqué. Cette réaction est vraisemblablement due, ici, à l'activité d'une phospholipase D qui, libérant la choline, l'éthanolamine et les autres alcools à partir des phospholipides correspondants, entraîne la fixation du méthanol sur le radical phosphatidyl au moment de sa libération. En effet, si le tissu est traité par de l'eau bouillante (7 mn) avant d'en extraire les lipides, on ne trouve plus que des traces de phosphatidylméthanol; par contre, la phosphatidylcholine et la phosphatidyléthanolamine sont présentes en plus fortes proportions (*fig. 2 et 3*).

Le phosphatidylméthanol isolé du crown-gall est donc un artefact qui se produit lors de la « fixation » (?) du tissu végétal par le méthanol bouillant.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) Avec la collaboration technique de M<sup>lle</sup> Michèle Hochart.

(<sup>2</sup>) R. DOUCE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3066.

(<sup>3</sup>) E. G. BLIGH et W. J. DYER, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 1959, p. 912.

(<sup>4</sup>) M. FAURE et M. J. COULON-MORELEC, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 537.

(<sup>5</sup>) M. J. COULON-MORELEC, M. FAURE et J. MARÉCHAL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 171.

(<sup>6</sup>) M. J. COULON-MORELEC, M. FAURE et J. MARÉCHAL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 867.

(<sup>7</sup>) M. J. COULON-MORELEC et D. GIRAUD, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1964, p. 47.

(<sup>8</sup>) M. P. GARCIA, J. A. LOVERN et J. OLLEY, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 106.

(<sup>9</sup>) G. BERTRAND et M. SILBERSTEIN, *Ann. Inst. Pasteur*, 74, 1948, p. 233.

(Laboratoire de Biologie végétale IV,

12, rue Cuvier, Paris, 5<sup>e</sup>

et Institut Pasteur, 25 rue du Docteur-Roux, Paris, 15<sup>e</sup>.)





## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'origine de la brisure de la courbe d'Arrhénius traduisant la cinétique de la réaction du nickel avec l'oxygène aux températures élevées.* Note (\*) de M. JEAN PAÏDASSI et M<sup>me</sup> LAURE BERRY, présentée par M. Georges Chaudron.

L'origine de la brisure à environ 950°C, de la courbe d'Arrhénius traduisant la cinétique de la réaction du nickel avec l'oxygène, a été discutée. Elle doit résulter d'une stimulation de la diffusion dans la pellicule de protoxyde de nickel au-dessous de cette température, par suite de la présence dans celle-ci de lacunes cationiques excédentaires par rapport à celles d'origine thermique qui existeraient dans ce composé rigoureusement pur et en équilibre avec l'atmosphère environnante.

Dans la Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons précisé la cinétique de réaction du nickel avec l'oxygène sous pression atmosphérique entre 600 et 1400°C. Trois qualités de nickel dont les teneurs en impuretés ont été déjà indiquées en détail (<sup>1</sup>), ont été mises en œuvre : nickel I (Fe = 20.10<sup>-6</sup>; Ni = 99,975 %), nickel II (Fe = 200.10<sup>-6</sup>; Ni = 99,962 %) et nickel III (Fe = 47.10<sup>-6</sup>; Ni = 99,986 %) obtenu par fusion de zone et particulièrement pauvre en éléments métalloïdiques.

Rappelons que la cinétique obéit, dans tout l'intervalle exploré, à une loi parabolique à constante d'oxydation K, dont la variation en fonction de l'inverse de la température absolue, pour les trois qualités de nickel est représentée sur la figure 1. Le fait saillant, est que la courbe d'Arrhénius est toujours constituée de deux segments de droite, qui se coupent à une température voisine de 950°C, celui relatif à l'intervalle 600-950°C étant à pente plus faible. Pour les réactions à très haute température (intervalle 950-1400°C), un mécanisme a déjà été proposé (<sup>1</sup>); par contre, nous n'avons pas encore abordé l'origine de la brisure de la courbe d'Arrhénius. L'objet de la présente Note est précisément de la discuter.

Cette brisure doit être en relation avec une anomalie de la diffusion dans la pellicule de protoxyde de nickel, puisque, comme nous l'avons déjà établi (<sup>1</sup>), c'est la diffusion qui constitue le processus limitant de la croissance de celle-ci. Or, une diffusion accélérée dans un oxyde à lacunes cationiques, comme le protoxyde de nickel (<sup>1</sup>), doit surtout résulter de la présence dans celui-ci de lacunes excédentaires par rapport à celles d'origine thermique existant dans ce composé rigoureusement pur, en équilibre avec l'atmosphère environnante, et pouvant être dues : *a.* à la présence dans l'oxyde d'impuretés métalliques à valence supérieure à deux; *b.* à l'existence d'un état hors d'équilibre.



a. Considérons d'abord les *lacunes excédentaires dues à la présence d'ions*  $\text{Fe}^{3+}$  dans le protoxyde de nickel au taux de  $200 \cdot 10^{-6}$  par paire d'ions (cas du nickel II). Par suite de ces lacunes excédentaires, la diffusion du nickel dans son protoxyde est stimulée, et par conséquent également l'oxydation. Cette stimulation augmente d'intensité quand la température diminue, puisque dans ces conditions le nombre de lacunes de nickel excédentaires (qui est fixé pour une quantité de nickel donnée) devient de plus en plus important vis-à-vis du nombre de lacunes d'origine thermique (qui décroît avec la température suivant une loi exponentielle).

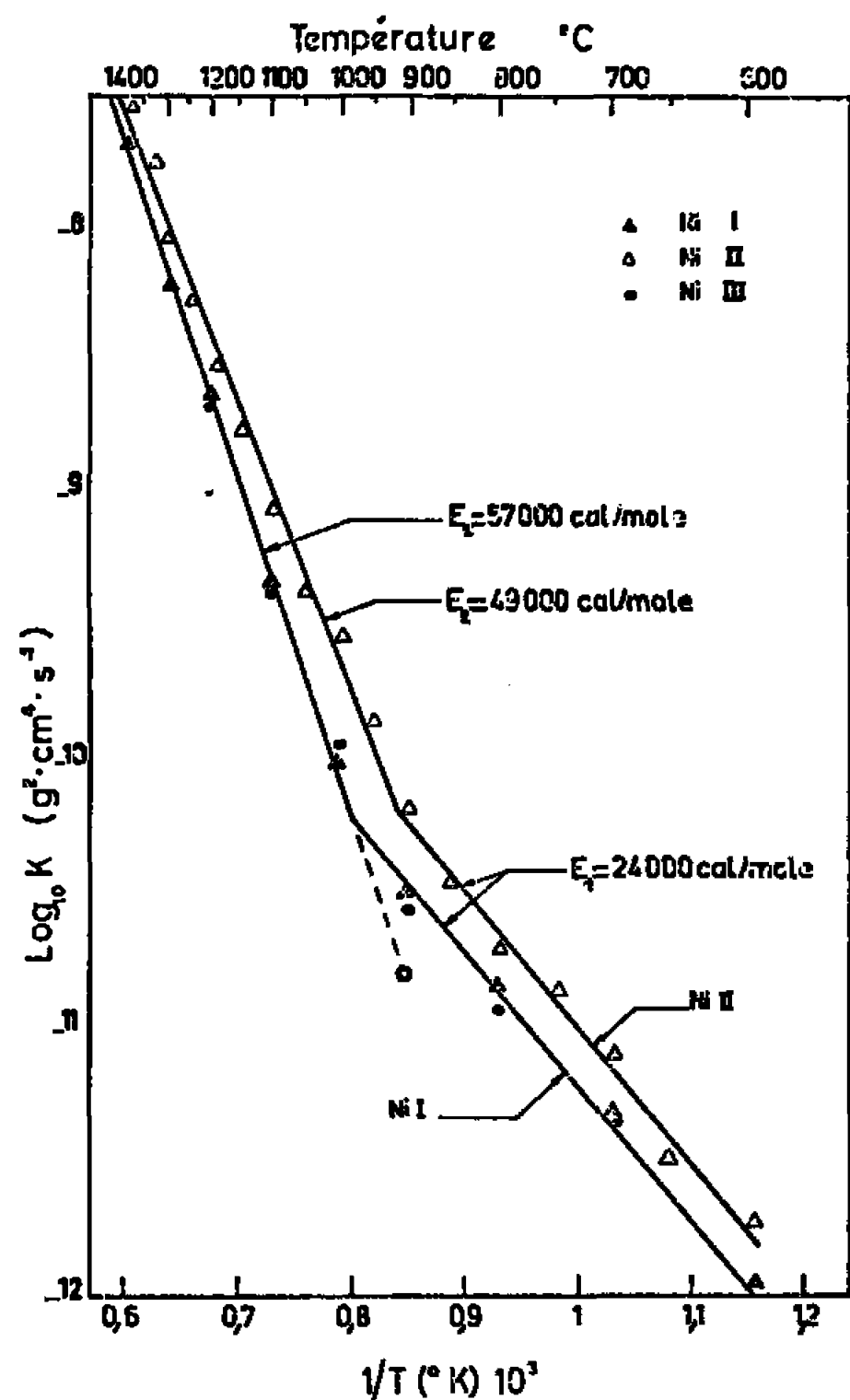


Fig. 1.

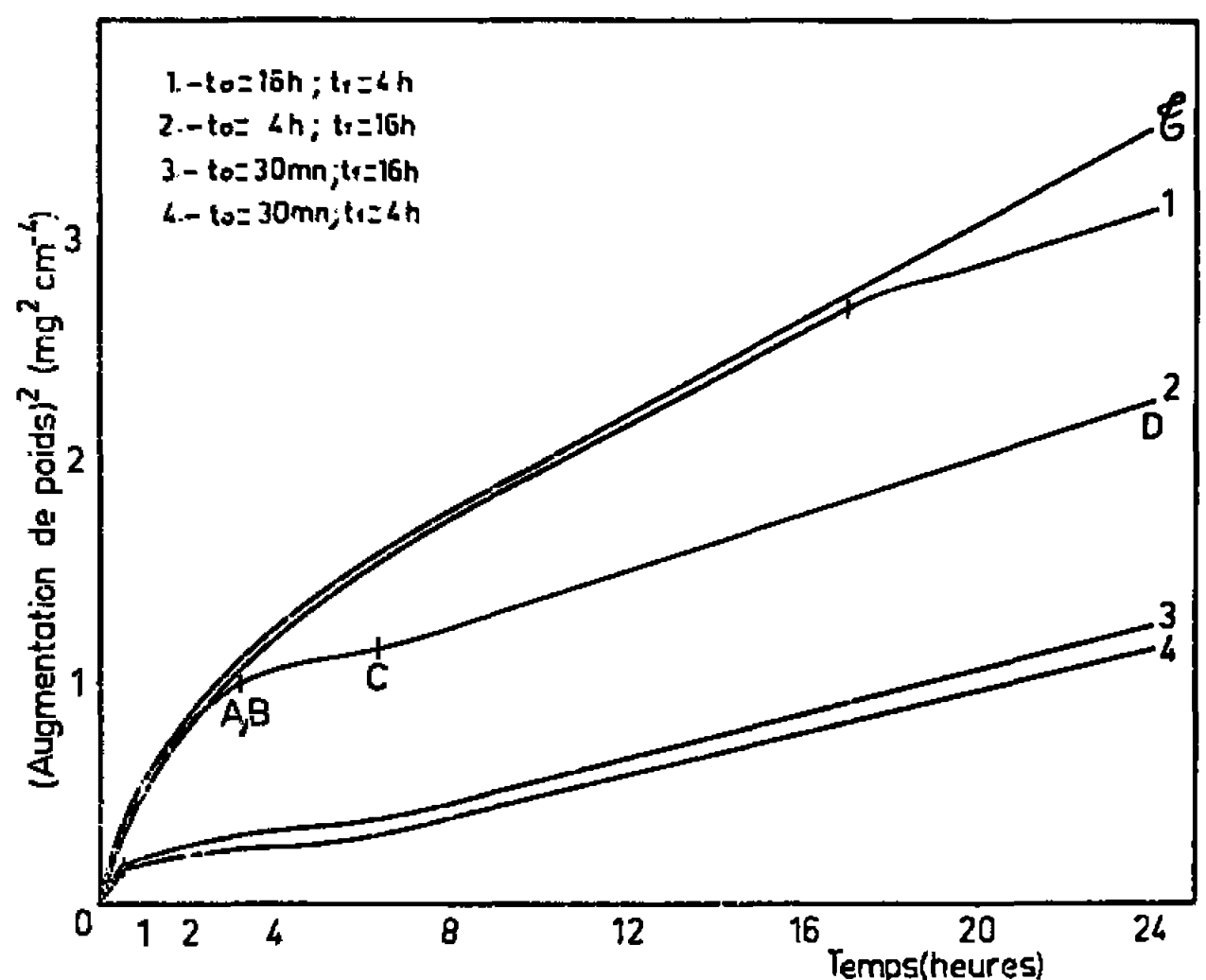


Fig. 2.

Au-dessous d'une certaine température critique  $T_c$ , le deuxième devient négligeable devant le premier et la concentration de lacunes reste par conséquent sensiblement indépendante de la température.

Il résulte de ceci, compte tenu du fait que seuls les ions de nickel diffusent dans son protoxyde, et de ce que la constante parabolique d'oxydation  $K$  est proportionnelle au coefficient de diffusion  $D_{\text{Ni}}$  correspondant, que la courbe d'Arrhénus devra être constituée en première approximation de deux segments de droite conformément à l'expérience, celui relatif aux températures  $T < T_c$  étant à pente plus faible, puisque les lacunes étant alors en excès, il n'est pas besoin de les créer, l'énergie d'activation du processus de diffusion se réduisant au terme de mobilité.

b. *Lacunes excédentaires par suite d'un état hors d'équilibre du protoxyde de nickel.* — Cependant, la brisure de la courbe d'Arrhénus s'observe



également dans le cas des nickels très purs (Ni I et III), sensiblement à la même température que dans celui du nickel dopé en fer (Ni II). Il semble donc, que les lacunes excédentaires puissent être créées, dans le protoxyde de nickel, par un mécanisme qui ne fasse pas intervenir de façon prédominante les impuretés.

L'origine de telles lacunes excédentaires pourrait en effet être due au fait qu'aux premiers instants de la réaction, où la vitesse est considérable, il se produirait un « pompage » brutal des ions  $\text{Ni}^{2+}$  de la surface de l'oxyde en formation, par l'oxygène chimisorbé. Au fur et à mesure que la pellicule s'épaissit, et que par conséquent le « pompage » diminue d'intensité, le nombre de celles-ci décroîtrait à son tour; cependant, compte tenu de la lenteur relative de l'établissement de l'équilibre entre les défauts dans le protoxyde de nickel à ces températures, une certaine proportion d'entre elles demeurerait « gelées » dans celui-ci, même pour des durées atteignant 24 h, durée normale de nos expériences.

Cette interprétation semble confirmée par le fait que les courbes isothermes d'oxydation présentent, dans l'intervalle 600-1000°C, un tronçon initial à concavité accentuée tournée vers le bas. Cependant, nous avons voulu l'éprouver à l'aide d'expériences spécifiques.

Si le mécanisme que nous venons de proposer pour la réaction du nickel très pur avec l'oxygène au-dessous de 1000°C est correct, on devrait pouvoir ralentir notablement la cinétique de régime, en prenant la précaution d'effectuer au cours d'une expérience isotherme d'oxydation, au bout d'un temps  $t_0$ , un recuit intermédiaire sous vide poussé, de durée suffisante  $t_1$ . En effet, ce recuit devrait permettre, à la reprise de l'oxydation, le retour vers des conditions plus proches de la réaction théorique, pour laquelle les concentrations en lacunes cationiques dans le protoxyde du nickel aux deux interfaces Ni/NiO et NiO/O<sub>2</sub> se déduisent immédiatement du diagramme d'équilibre Ni-O.

Sur la figure 2, nous avons tracé les courbes cinétiques obtenues à 900°C conformément à cette technique; pour chacune d'elles ont été précisés les temps  $t_0$  et  $t_1$ . Le tracé des tronçons horizontaux de durée  $t_1$  a été omis dans le but de faciliter la comparaison des courbes 1 à 4 avec celle témoin 5 (relative à une oxydation sans aucun recuit intermédiaire) de sorte que sur l'axe des abscisses le temps indiqué correspond à la durée effective de l'oxydation.

On constate que, dans tous les cas, après le recuit intermédiaire AB pendant lequel la réaction est interrompue, l'oxydation est notablement ralentie (tronçon BC), puis fait suite une période de transition CD (l'interprétation du tronçon BCD étant d'ailleurs immédiate); après quoi une loi parabolique de régime à constante K inférieure à celle qui correspond à la courbe témoin s'établit finalement.

Bien que la comparaison précise des pentes finales des courbes 1 à 4 de la figure 2 apparaisse illusoire, compte tenu d'une certaine dispersion de



la vitesse d'oxydation dans leur tronçon OA précédant le recuit préliminaire, il semble acquis que la constante d'oxydation  $K$  s'abaisse après celui-ci, à partir de D, jusqu'à une valeur approximativement égale dans tous les cas et nettement inférieure à celle correspondant à la courbe témoin. Par conséquent, on peut considérer que les différents traitements de recuit mis en œuvre ont été efficaces et que la valeur finale de la constante d'oxydation, soit  $K_f$  (dont la moyenne  $K_{f_m}$  est de  $1,55 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ ), est sensiblement égale à celle de la réaction théorique, soit  $K_e$ .

Cette valeur  $K_{f_m}$  a été reportée sur le diagramme de la figure 1; on constate que le point expérimental correspondant (o), se trouve sensiblement dans le prolongement du tronçon de la courbe d'Arrhénius relatif aux températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ , ce qui semble confirmer que l'interprétation de la brisure de cette dernière, proposée plus haut et basée sur la présence de lacunes  $\text{Ni}^{2+}$  excédentaires dans la pellicule lorsqu'on oxyde sans précautions spéciales du nickel très pur dans l'intervalle  $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ , est correcte.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(1) L. BERRY et J. PAÏDASSI, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1353.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay,  
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,  
Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,  
B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffusion de la lumière du degré d'agglomération de noirs de carbone pour caoutchouc.* Note (\*) de MM. JEAN-BAPTISTE DONNET, CLAUDE ECKHARDT, PAUL HOHN, SAMUEL PREMILAT et ANDRIES VOET, présentée par M. Jacques Duclaux.

Des mesures de diffusion de la lumière sur des suspensions aqueuses de noir de carbone ont permis de prouver que les propriétés technologiques des vulcanisats de caoutchouc sont en relation avec la taille des enchaînements de particules des noirs incorporés.

INTRODUCTION. — De nombreux auteurs ont signalé que les propriétés mécaniques des vulcanisats de caoutchouc étaient profondément influencées par la tendance des noirs de carbone incorporés à former des agglomérats [(<sup>1</sup>) à (<sup>6</sup>)].

Une méthode de détermination par diffusion de la lumière des dimensions des enchaînements de particules de noirs ayant été mise au point récemment (<sup>7</sup>), il était intéressant de l'appliquer à l'étude du pouvoir renforçant des noirs de carbone.

1. PRINCIPE DES MESURES DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE SUR DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE NOIR DE CARBONE. — L'étude de l'intensité diffusée  $I(\theta)$  a montré que pour les noirs de carbone, le facteur de dissymétrie  $Z = I(45^\circ)/I(135^\circ)$  n'est pas égal à 1.

Les coefficients de dissymétrie élevés obtenus sont imputés à l'existence d'agrégats de sphères de noir, de dimensions non négligeables par rapport à la longueur d'onde utilisée ( $\lambda_0 = 5\,460\text{ Å}$ ).

En effet, à partir de cette hypothèse, en construisant un diagramme de Zimm, on peut calculer une « masse moléculaire » moyenne de ces agrégats, ainsi que leur dimension, exprimée par la valeur du rayon de giration.

Il était donc intéressant de comparer les coefficients de dissymétrie de noirs de carbone utilisés dans la vulcanisation du caoutchouc.

2. ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES NOIRS DANS LES VULCANISATS. — A. *Agglomération des noirs.* — La méthode de diffusion de la lumière a été appliquée à l'étude d'une série de six noirs H.A.F. très semblables, mais donnant, du fait de très légères variantes de préparation, des propriétés très différentes aux vulcanisats dans lesquels on les incorpore.

Les tailles des particules de ces noirs sont analogues, et leurs diamètres linéaires moyens, déterminés par microscopie électronique, sont donnés dans le tableau I.

Afin d'obtenir des suspensions aqueuses parfaitement stables, nous avons été amenés à oxyder très légèrement ces noirs (moins de 1 % de carbone consommé), afin de créer à leur surface des groupements hydro-



TABLEAU I.

*Diamètre linéaire moyen.*

N°	Noirs, dénomination.	D <sub>1</sub> (Å).	N°	Noirs, dénomination.	D <sub>1</sub> (Å).
1.....	ARO 1-LS	279	4.....	ARO 150	274
2.....	ARO 3-LS	279	5.....	ARO 175	263
3.....	ARO 100	266	6.....	AROMEX	307

philes. Nous avons choisi l'oxydation par l'ozone (\*), qui permet une récupération aisée du noir traité.

Les mesures de diffusion de la lumière sur ces échantillons ont donné les coefficients de dissymétrie portés dans le tableau II.

TABLEAU II.

*Coefficients de dissymétrie.*

N°	Noirs, dénomination.	$Z = \frac{I(45^\circ)}{I(135^\circ)}$	N°	Noirs, dénomination.	$Z = \frac{I(45^\circ)}{I(135^\circ)}$
1.....	ARO 1-LS	2,9	4.....	ARO 150	5,94
2.....	ARO 3-LS	4,3	5.....	ARO 175	6,1
3.....	ARO 100	5,68	6.....	AROMEX	5,3

On peut donc classer les noirs par ordre d'agglomération croissante selon les numéros 1, 2, 6, 3, 4 et 5.

B. *Propriétés technologiques des vulcanisats.* — Les vulcanisats ont été préparés avec les six noirs à partir d'un mélange identique (\*), et dans les mêmes conditions de traitement physique et de vulcanisation.

Ils ont été soumis aux tests mécaniques classiques de l'industrie du caoutchouc : module pour un allongement de 300 %, allongement à la rupture, dureté Shore A et abrasion Goodyear.

Les résultats de ces tests sont portés dans le tableau III.

TABLEAU III.

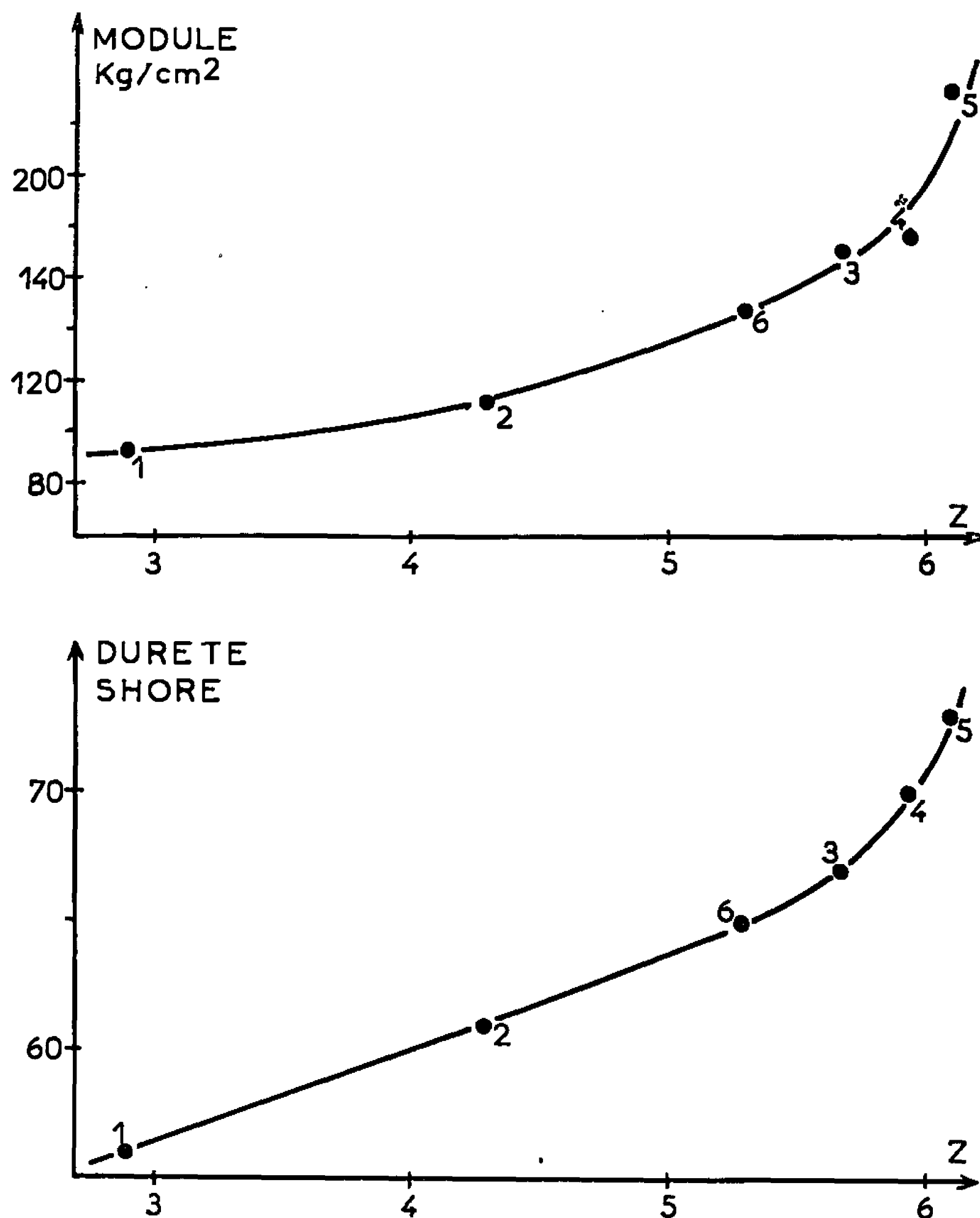
*Propriétés mécaniques des vulcanisats.*

N°	Noirs, dénomination.	Module (kg/cm <sup>2</sup> ).	Allongement à la rupture (%).	Dureté Shore.	Résistance à l'abrasion (%).
1.....	ARO 1-LS	94,2	560	56	67
2.....	ARO 3-LS	112,5	530	61	78
3.....	ARO 100	170,8	445	67	107
4.....	ARO 150	176,5	445	70	122
5.....	ARO 175	234,1	310	73	146
6.....	AROMEX	148,3	485	65	100



On constate donc, qu'en ce qui concerne leur comportement dans les vulcanisats, les six noirs peuvent être classés dans le même ordre que celui de leur taux d'agglomération, soit nos 1, 2, 6, 3, 4 et 5.

En portant les valeurs données par ces tests en fonction des valeurs du coefficient de dissymétrie  $Z$  (exemple : *figure*), il apparaît qu'il existe



une corrélation très nette entre les propriétés technologiques des vulcanisats et l'importance de l'agglomération des noirs.

**CONCLUSION.** — Les mesures de diffusion de la lumière sur des suspensions aqueuses de noir de carbone nous ont permis de prouver l'hypothèse avancée par de nombreux auteurs, selon laquelle les propriétés technologiques des vulcanisats sont en relation étroite avec la taille des enchaînements de particules des noirs incorporés.

Par conséquent, par une mesure simple, cette méthode peut permettre de prévoir l'influence qu'aura un noir d'un type donné sur les propriétés mécaniques des vulcanisats de caoutchouc.



- (\*) Séance du 16 mai 1966.
- (1) C. W. SWEITZER, *Proc. Inst. Rubber Ind.*, 2, n° 3, 1955, p. 77.
- (2) M. L. STUDEBAKER, *Rubber Chem. and Ind.*, 30, n° 5, 1957, p. 1400.
- (3) H. L. FIGIELSKI, *Rev. Gén. Caout.*, 41, n° 3, 1964, p. 491.
- (4) A. R. PAYNE, *Rev. Gén. Caout.*, 41, n° 3, 1964, p. 507.
- (5) A. VOET, *Rubber Chem. and Technol.*, 38, n° 3, 1965, p. 677.
- (6) J. B. DONNET, *Les carbones*, II (Ouvrage du G. F. E. C., Masson, 1965), p. 769.
- (7) S. PREMILAT et P. HORN, *J. Chim. Phys.*, 63, n° 3, 1966, p. 463.
- (8) E. PAPIRER, *Thèse Docteur-Ingénieur* présentée à la Faculté des Sciences de Strasbourg, 1962, p. 65 (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1912).

(9) SBR 1-500.....	100,0	parties
Noir de carbone...	50,0	»
Oxyde de zinc.....	5,0	»
Acide stéarique....	1,5	»
Soufre.....	1,8	»
Santocure.....	1,0	»
Circosol 2 XH.....	7,5	»

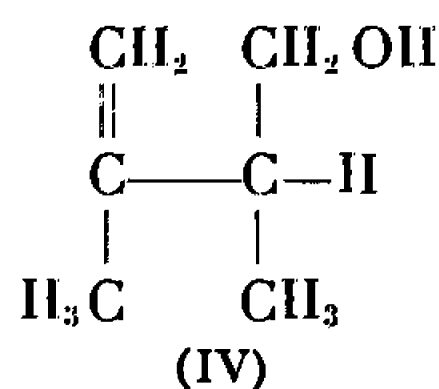
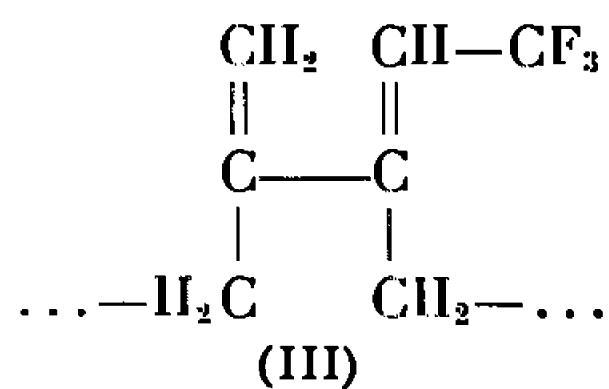
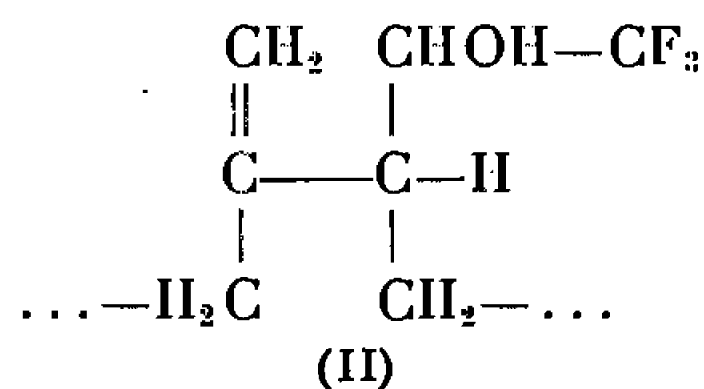
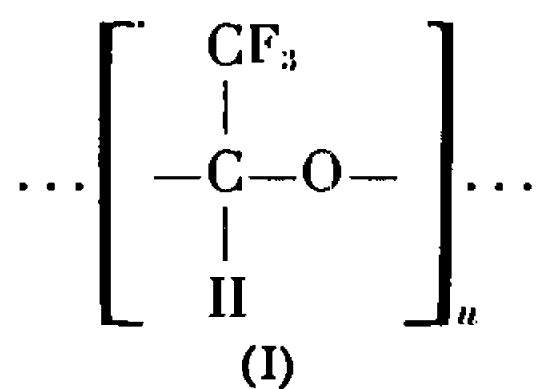
(J.-B. D. et Cl. E., *Laboratoire de Chimie physique*,  
*École Supérieure de Chimie, Mulhouse, Haut-Rhin*;  
P. H. et S. P., *Laboratoire de Biophysique*,  
*Université de Nancy, Meurthe-et-Moselle*;  
A. V., *J. M. Huber Corporation, Borger, Texas.*)



CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la réaction du fluoral avec les cis-1.4 polyisoprènes*. Note (\*) de MM. RENÉ PAUTRAT et JACQUES MARTEAU, présentée par M. Georges Champetier.

Parmi les réactifs électrophiles se combinant avec les polyisoprènes dans les conditions d'une réaction de Prins, le fluoral se révèle être de beaucoup le plus efficace, ce qui peut être attribué à la structure particulièrement favorable du carbonyle soumis à l'effet inducteur du groupement trifluorométhyle. Le nouveau polymère comporte des chaînes latérales  $\text{CF}_3\text{—CHOH}$  et des doubles liaisons vinyldéniques, il permet des réactions de  $\beta$ -élimination qui conduisent à des structures à doubles liaisons conjuguées.

Des Notes précédentes décrivent les combinaisons de certains carbonyles aldéhydiques avec des polyènes macromoléculaires [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. Suivant la nature des réactifs deux mécanismes peuvent être retenus (<sup>3</sup>) : les polymères, à doubles liaisons non activées tels que les polybutadiènes ne permettent que des combinaisons radicalaires avec des aldéhydes, tandis que les polyènes à doubles liaisons méthylées donnent facilement des réactions ioniques avec des carbonyles très électrophiles. Cette dernière addition est réalisée en solvant apolaire anhydre (<sup>4</sup>) et en présence d'acides de Lewis tels que  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , .... Le tableau I met en évidence l'influence du substituant en  $\alpha$  du carbonyle sur la réactivité avec le polyisoprène.



Le taux de fixation paraît dépendre à la fois de la nature et de l'encombrement stérique des substituants du carbonyle, et à cet égard les trihalogénoacétaldéhydes sont des réactifs très efficaces. Parmi ceux-ci, le fluoral possède la structure la plus favorable étant donné l'effet —I très intense émanant du groupe  $\text{—CF}_3$ . Si l'on considère le faible rayon de covalence du fluor, l'encombrement stérique est faible, l'énergie de liaison est élevée, ce qui rend peu probable la scission homolytique des liaisons  $\text{C—F}$ ; en revanche, les liaisons  $\text{C—Cl}$  et surtout  $\text{C—Br}$  (cas du chloral et du bromal) sont plus sensibles à la radicalisation, d'où la supériorité du fluoral comme réactif purement ionique.



TABLEAU I.

Nature du substituant.	$m$ (a).	Catalyseur (b).	Conditions de la réaction (c).		$n$ (d).
			°C.	h.	
H <sub>3</sub> C.....	2	AlCl <sub>3</sub>	180	2	2
H.....	0,9	»	60	4	9
ClH <sub>2</sub> C.....	1	»	180	2	8
Br <sub>3</sub> C.....	1	AlBr <sub>3</sub>	180	2	12
Cl <sub>3</sub> C.....	1	AlCl <sub>3</sub>	180	2	14
Cl <sub>3</sub> C.....	2	»	180	2	16
Cl <sub>3</sub> C.....	4	»	180	2	19
F <sub>3</sub> C.....	1,5	BF <sub>3</sub>	80	4	84

(a)  $m$ , rapport molaire initial  $\frac{\text{aldéhyde}}{\text{unité C}_5\text{H}_8}$ .

(b) 3 % par rapport au polymère.

(c) Solvant : cyclohexane; concentration en polymère : 1 %.

(d)  $n$ , taux de fixation : nombre de molécules d'aldéhyde, en moyenne, pour 100 unités C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>.

Le fluoral est préparé par déshydratation de F<sub>3</sub>C—CH(OH)<sub>2</sub> par le mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> à 85°C. Le monomère (É<sub>760</sub> — 180°C) est conservé vers — 80°C. En effet, il polymérise spontanément à des températures supérieures. L'aldéhyde est ensuite redistillé et recueilli dans une solution toluénique à 1 % de polyisoprène contenant le catalyseur et maintenue à — 20°C. La réaction est obtenue par un chauffage de 4 h à 80°C. Le polymère est précipité par le  $n$ -pentane et purifié par des extractions acétoniques. Le taux de fixation  $n$  est calculé d'après la composition centésimale du polymère.

L'homopolymérisation du fluoral est difficile à éviter en présence de AlCl<sub>3</sub>, d'hydracides, d'acides carboxyliques (5) et même à température ordinaire on recueille un mélange de polyisoprène et de polyfluoral qui est insoluble dans les solvants mais se sublime vers 140°C sans décomposition : composition du polyfluoral (*fig. 1*). Analyse : calculé %, C 24,49; H 1,02; F 58,16; O 16,33; trouvé %, C 26,35; H 1,64; F 56,0; O 16,01.

Seul jusqu'à présent, l'étherate de trifluorure de bore permet l'attaque des polyisoprènes par le fluoral sans homopolymérisation (tableau II).

Les substances à structure fibreuse obtenues à partir de  $n = 50$  sont très peu solubles, ce qui est assez caractéristique des polymères fluorés et peut être attribué à l'existence de liaisons intermoléculaires —F...H. Jusque vers  $n = 10$ , les produits conservent des propriétés viscoélastiques et sont entièrement solubles dans les solvants. Ces corps résistent à la combustion à partir d'une teneur en fluor supérieure à 10 % et leur stabilité thermique est bonne jusqu'à 200°C. L'étude des propriétés de surface montre que le coefficient de frottement est beaucoup plus faible que celui des élastomères classiques (6).



TABLEAU II.

m.	BF <sub>3</sub> —(Et) <sub>2</sub> O %.	Conditions de réaction.		F %.	F <sub>3</sub> CCHO combiné %.	n.
		°C.	h.			
1.....	5	25	48	26,9	46,3	58
0,3.....	0,7	80	4	9,1	15,7	13
0,6.....	5	80	4	25,2	43,3	53
1,5.....	5	80	4	31,8	54,7	84

L'étude de ces substances est difficile, en raison de leur faible solubilité et de l'absence de réaction caractéristique du groupe CF<sub>3</sub>. Cependant les liaisons carbone-fluor peuvent être scindées par action d'un métal alcalin. Ainsi pour  $n = 13$  et  $n = 60$ , on constatera une perte de 22 et de 37 % de la teneur en fluor sous l'action d'une suspension toluénique de sodium (110°C), le départ de fluor s'accompagne de réticulations. D'autre part, l'anhydride succinique en solution toluénique provoque la gélification de ces substances, sans doute par estérification intermoléculaire des fonctions alcool latérales, sans qu'on puisse toutefois écarter la possibilité de réticulation par les doubles liaisons : en effet, on constate sur les polymères modifiés et l'on confirme par une étude sur des substances modèles que la thermolyse provoque une  $\beta$ -élimination de H<sub>2</sub>O avec formation de doubles liaisons conjuguées (fig. 2 et 3).

En spectroscopie infrarouge, les composés du type (II) présentent les caractéristiques des groupes latéraux —CHOH—CF<sub>3</sub>. On révèle également des absorptions à 1640 et 880 cm<sup>-1</sup> dues à des groupements vinyldéniques issus des méthyles des motifs méthyl-2 butène-2. La structure *cis* de la chaîne polyisoprénique apparaît d'autant plus perturbée que le taux de fixation est plus élevé. En revanche, on n'observe pas les bandes caractéristiques de la cyclisation du squelette polyisoprénique (770-725 cm<sup>-1</sup>); cette réaction secondaire, inhérente à la nature macromoléculaire de la chaîne perturbe fréquemment les combinaisons effectuées en présence d'acides de Lewis.

Les polymères résultant de cette combinaison seraient donc constitués de motifs (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>CHOH—CF<sub>3</sub>) intercalés parmi des séquences de motifs (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>).

Les résultats précédents ont été confirmés en utilisant comme modèle le méthyl-2 butène-2, modèle qui peut être considéré comme valable pour beaucoup de réactions des polyisoprènes. On opère en milieu apolaire anhydre en présence d'étherate de trifluorure de bore, la réaction est à rapprocher de celle du méthanal avec le méthyl-2 butène-2, décrite par ailleurs [(<sup>4</sup>), (<sup>7</sup>)] et conduisant à un alcool insaturé (IV). Parmi les produits de la réaction avec le fluorol, on a mis en évidence le modèle escompté (<sup>8</sup>) : C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CHOHCF<sub>3</sub>, calculé %, C 50,00; H 6,55; F 33,93; O 9,52; trouvé %, C 49,42; H 6,60; F 34,7; O 9,28.



Les bandes spectrales caractéristiques ( $3\,300 - 730 - 760\text{ cm}^{-1}$  :  $-\text{CHOH}-\text{CF}_3$  et  $1640-900\text{ cm}^{-1}$  :  $\text{C}=\text{CH}_2$ ) sont donc très voisines de celles des polyisoprènes modifiés, ci-dessus mentionnés.

Les *cis*-1.4 polyisoprènes fixent facilement les carboniums formés par certains acides de Lewis sur des carbonyles aldéhydiques fortement électrophiles dont le fluoral est sans doute le meilleur exemple. Les taux de fixation atteignent  $n = 86$ , ce qui peut être considéré comme exceptionnel. La réactivité de ces nouvelles substances macromoléculaires permet de former des systèmes diéniques conjugués par des  $\beta$ -éliminations qui sont facilitées par l'influence très notable du groupement  $\text{CF}_3$  voisin. Ces réactions ne peuvent pas conduire à de longues séquences de doubles liaisons conjuguées [(<sup>9</sup>), (<sup>10</sup>)].

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) C. PINAZZI et R. PAUTRAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1997.

(<sup>2</sup>) C. PINAZZI, R. PAUTRAT et R. CHERITAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2390 et 2607.

(<sup>3</sup>) C. PINAZZI, R. PAUTRAT et R. CHERITAT, *Die Makromol. Chem.*, 70, 1964, p. 260.

(<sup>4</sup>) C. AGAMI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3451.

(<sup>5</sup>) D. R. HUSTED et A. H. AHLBRECHT, Brevet anglais n° 719.877, 1954.

(<sup>6</sup>) R. PAUTRAT, J. MARTEAU et R. CHERITAT, Brevet français n° provisoire 52.030, 1966.

(<sup>7</sup>) N. C. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 133.

(<sup>8</sup>) R. PAUTRAT, J. MARTEAU et R. CHERITAT, Brevet français n° provisoire 52.032, 1966.

(<sup>9</sup>) C. PINAZZI, H. GUENIFFEY et J. BROSSAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4982.

(<sup>10</sup>) C. PINAZZI et H. GUENIFFEY, *Die Makromol. Chem.*, 93, 1966, p. 109.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,  
Collège Scientifique Universitaire, route de Laval, 72-Lc Mans  
et Laboratoire de Chimie macromoléculaire,  
Institut Français du Caoutchouc, Paris.)



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Processus de réduction et d'oxydation électrochimique de composés hétérocycliques dérivant de la thiazolidine*. Note (\*) de MM. CLAUDE DREUX, MAURICE-LOUIS GIRARD et PIERRE SOUCHAY, présentée par M. Jean Lecomte.

Les processus de réactions cathodiques et anodiques produites à l'électrode à goutte de mercure par certains dérivés de la thiazolidine comportant en 2 un groupe C=S et éventuellement en 5, après substitution, une double liaison C=C, se trouvent précisés. En outre, est démontrée l'influence des substituants en 5 sur la facilité de réduction du C=S pouvant conduire aux thiazolidones-4.

Le présent travail se propose d'une part d'expliquer le processus des réactions électrochimiques concernant la rhodanine ou thioxo-2 oxo-4 thiazolidine (I), décrites dans une Note précédente (<sup>1</sup>), d'autre part d'étudier les possibilités nouvelles de réduction de dérivés de substitution en 5 de ce composé habituellement insensible ou trop fragile vis-à-vis des réducteurs chimiques.

1. *Réduction de l'oxo-4 thioxo-2 thiazolidine et de dérivés N-substitués à l'électrode à goutte de mercure*. — Malgré les potentiels très négatifs exigés pour la réduction polarographique de ces composés, nous avons pu cependant mettre en évidence une vague bien définie, dont le courant de diffusion ( $i_d$ ) est proportionnel à la concentration, et dont le potentiel de demi-vague ( $E_{1/2}$ ) varie linéairement en fonction du pH ( $E_{1/2} = -1,5$  V, à pH 7,0).  $E_{1/2}$  varie également en fonction de la substitution en 3 ou en 5, mais cette modification n'affecte pas sensiblement l'intensité du courant de diffusion, et le processus de réduction reste le même, à  $2e$ , comme nous l'avons précédemment indiqué.

Cette précision avait été établie en opérant :

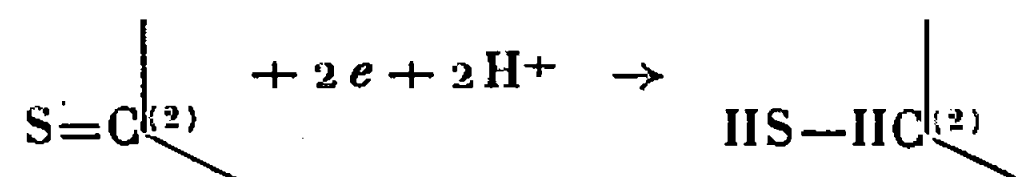
- d'une part, par coulométrie à potentiel contrôlé;
- d'autre part, en nous servant, comme point de comparaison, de la vague de réduction à  $4e$  de dérivés nitrés de la rhodanine (*p*-nitrophényl-3 et *p*-nitrobenzylidène-5 rhodanine).

Depuis ces expériences, nous avons pu définir une deuxième vague de réduction ( $E_{1/2} \neq -1,75$  V), fort difficile à mettre en évidence, parce que très proche de la réduction des protons ( $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ). Cette caractéristique rend impossible un essai de détermination de  $n$  par coulométrie à potentiel contrôlé. Mais, par comparaison avec la première vague, on peut toutefois avec certitude considérer que la seconde étape de la réduction consomme également deux électrons.



De l'ensemble de ces faits expérimentaux, il devient alors possible de déduire le processus de réduction électrochimique de l'oxo-4 thioxo-2 thiazolidine et de ses dérivés N-substitués :

1<sup>o</sup> La première vague à 2e ( $E_{1/2}$  voisin de  $-1,5$  V) correspondrait à la réduction suivante du groupement C=S :



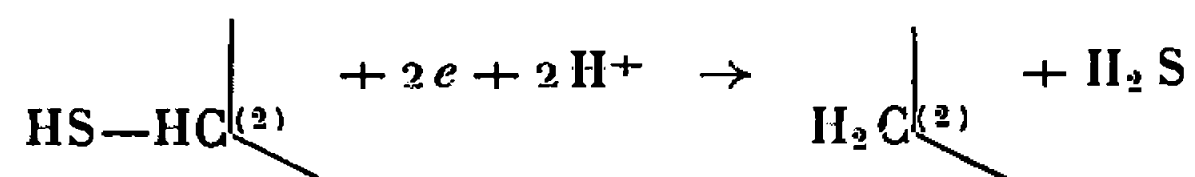
hypothèse confirmée par les observations suivantes :

a. la réduction porte effectivement sur le groupement C=S en 2, comme nous l'avait déjà laissé prévoir l'étude des spectres ultraviolets. Par spectrographie infrarouge des produits rouge orangé, isolés après réduction, on observe, en effet, la disparition des bandes C=S, alors que les autres bandes caractéristiques de la molécule, et notamment celle du C=O, sont conservées intactes;

b. comme nous avons pu le vérifier avec des dérivés à groupement —SH, tel l'acide thioglycolique, il apparaît, dans les polarogrammes effectués, au cours de la réaction de réduction sur cathode de mercure, une vague anodique nouvelle dont le  $E_{1/2}$  est voisin de  $-0,60$  V, et qui se trouve précédée d'une prévague. Ce phénomène présente tous les caractères observés avec les composés à groupement thiol, décrits par plusieurs auteurs [(2), (3)].

c. la confirmation de l'apparition d'un dérivé à groupement thiol (—SH) est apportée par la présence d'une réaction de Grote positive (coloration violacée par le pentacyanoaquoferrate trisodique), après réduction à potentiel contrôlé de rhodanines préalablement substituées à l'azote pour supprimer l'effet de tautomérie 3-2, générateur de —S—H.

2<sup>o</sup> La deuxième vague de réduction à 2e ( $E_{1/2} \neq -1,75$  V) correspondrait à la réaction



En effet, la réduction à potentiel contrôlé, voisin de  $-1,8$  V, permet :

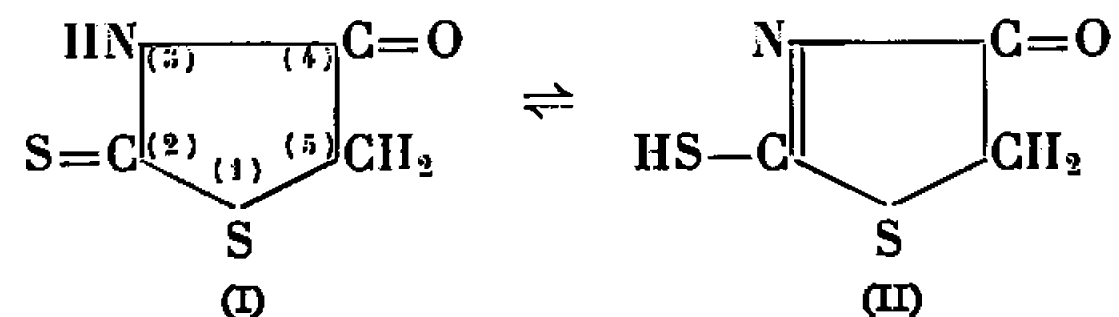
a. d'observer une production de  $\text{H}_2\text{S}$  concomitante à la disparition de la coloration rouge de la solution attribuée au composé intermédiaire —CH—SH.

b. de caractériser les thiazolidones-4 formées, grâce à la chromatographie en couche mince et par comparaison avec des étalons préparés par synthèse (comme c'est le cas, par exemple, pour la phényl-3 thiazolidone-4, F 115<sup>o</sup>).



2. *Réaction anodique de l'oxo-4 thioxo-2 thiazolidine et de ses dérivés à l'électrode à goutte de mercure.* — Avec la rhodanine elle-même, on observe une vague anodique dont  $E_{1/2}$  est voisin de  $-0,10$  V et  $i_d$  sensiblement moitié de celui de la première vague de réduction ( $E_{1/2} \neq -1,5$  V).

Nous pensons qu'il s'agit d'un phénomène d'adsorption du sel mercurieux formé par action d'un thiol sur l'anode de mercure, selon la réaction  $RSH + Hg^+ \rightarrow RS-Hg + e + H^+$ . En effet, si ce phénomène s'observe encore avec les dérivés substitués en 5; par contre, il n'existe plus avec les produits de substitution en 3, incapables de subir la tautomérisation 3-2, avec apparition de C—SH indispensable à la réaction



En milieu très acide, d'ailleurs, la réaction se trouvant déplacée de droite à gauche, la vague anodique précédente n'apparaît pas dans ces conditions.

3. *Réduction électrochimique des dérivés de l'oxo-4 thiazolidine substitués en 5.* — 1<sup>o</sup> Nous avons rappelé précédemment <sup>(1)</sup> que le CH<sub>2</sub> en 5 se prêtait à d'intéressantes réactions de substitution, en particulier avec les dérivés à groupement carbonyle, faisant apparaître une double liaison selon la réaction



L'étude polarographique des dérivés ainsi obtenus nous avait montré l'existence de deux processus réductionnels. Nous pouvons maintenant préciser que :

a. la première vague, à deux électrons, correspond à la réduction de la double liaison portée par le carbone en 5 ( $E_{1/2} \neq -0,90$  V pour la benzylidène-5 rhodanine);

b. la seconde vague, également à deux électrons, intéresse le groupement C=S en 2, selon le processus déjà décrit pour la rhodanine.  $E_{1/2}$  se montre toutefois moins négatif que dans le cas des dérivés non substitués.

2<sup>o</sup> Ayant préalablement observé que la double liaison C=C en 5 subissait en premier lieu la réduction polarographique, avant la double liaison C=S en 2, nous avons étudié l'influence de la nature du substituant en 5 sur la facilité de réduction du C=S.

L'expérience, réalisée sur des dérivés variés, dont le substituant en 5 était respectivement représenté : par une chaîne grasse saturée ou non, un noyau cyclique lui-même diversement substitué, une chaîne mixte grasse et cyclique, a montré un parallélisme étroit entre la valeur du  $E_{1/2}$



de la réduction du groupe C=C et celle des deux vagues successives de réduction du C=S, postérieures à la vague C=C.

En particulier, la nature du substituant en 5 influence à tel point la réduction du C=S que, dans le cas de la *p*-nitrobenzylidène rhodanine, par exemple, dont le  $E_{1/2}$  de réduction du C=C (postérieur à celui du NO<sub>2</sub> :  $E_{1/2} = -0,36$ ) se trouve abaissé à  $-0,82$  V par la présence du groupement nitré (ou de son dérivé de réduction), les deux vagues de réduction du C=S sont elles-mêmes abaissées à  $-1,04$  et à  $-1,18$  V au lieu des  $-1,5$  et  $-1,75$  V nécessaires pour réduire le produit de référence, la rhodanine simple.

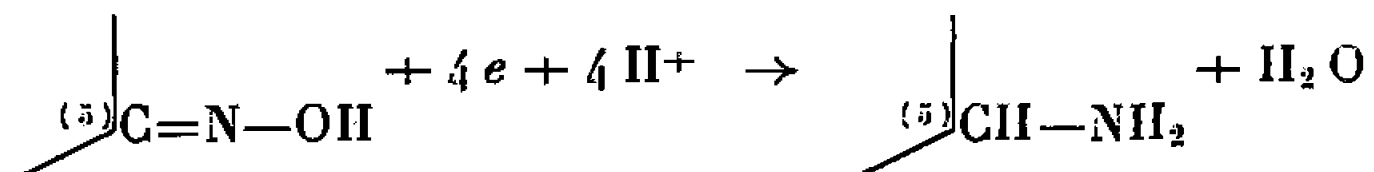
Par ailleurs, les dérivés substitués en 5, présentent également la vague anodique décrite plus haut, à condition qu'ils ne soient pas déjà substitués en 3.

3<sup>o</sup> Parmi les composés de substitution en 5, l'un des plus intéressants, au point de vue électrochimique, est le dérivé isonitrosé dont nous avons donné la structure dans la précédente Note. Nous indiquons alors qu'il présentait deux vagues de réduction.

— la première, qui nous paraissait imputable au groupement isonitrosé à quatre électrons;

— la seconde, due au C=S en 2, à deux électrons.

Nous confirmons ici le processus réactionnel précédent, après étude du composé produit par réduction à potentiel contrôlé, à pH 6. C'est, en effet l'amine primaire attendue qui est obtenue selon la réaction



Mais, de plus, nous avons mis en évidence, à des pH  $> 7,8$ , un dédoublement de la vague de réduction dû, selon toute vraisemblance, à la réduction de l'ion C=N-O<sup>-</sup> à des potentiels plus négatifs que dans le cas du dérivé non ionisé. Ces propriétés électrochimiques sont tout à fait comparables à celles de certaines oximes étudiées par P. Souchay et S. Ser<sup>(4)</sup>.

La méthode de réduction à potentiel contrôlé, dans le cas des dérivés substitués en 5, peut prêter à d'intéressantes synthèses, d'autant plus que les composés saturés en  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ (5) \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2- \right)$  sont très difficiles à obtenir par les méthodes d'hydrogénation classiques.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(1) M.-L. GIRARD et C. DREUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2225.

(2) M. BREZINA et P. ZUMAN, *Polarography in medicine, Biochemistry and pharmacy*, Interscience, 1958, p. 470.

(3) E. HEILBRONNER, *Chimia*, 8, 1954, p. 97.

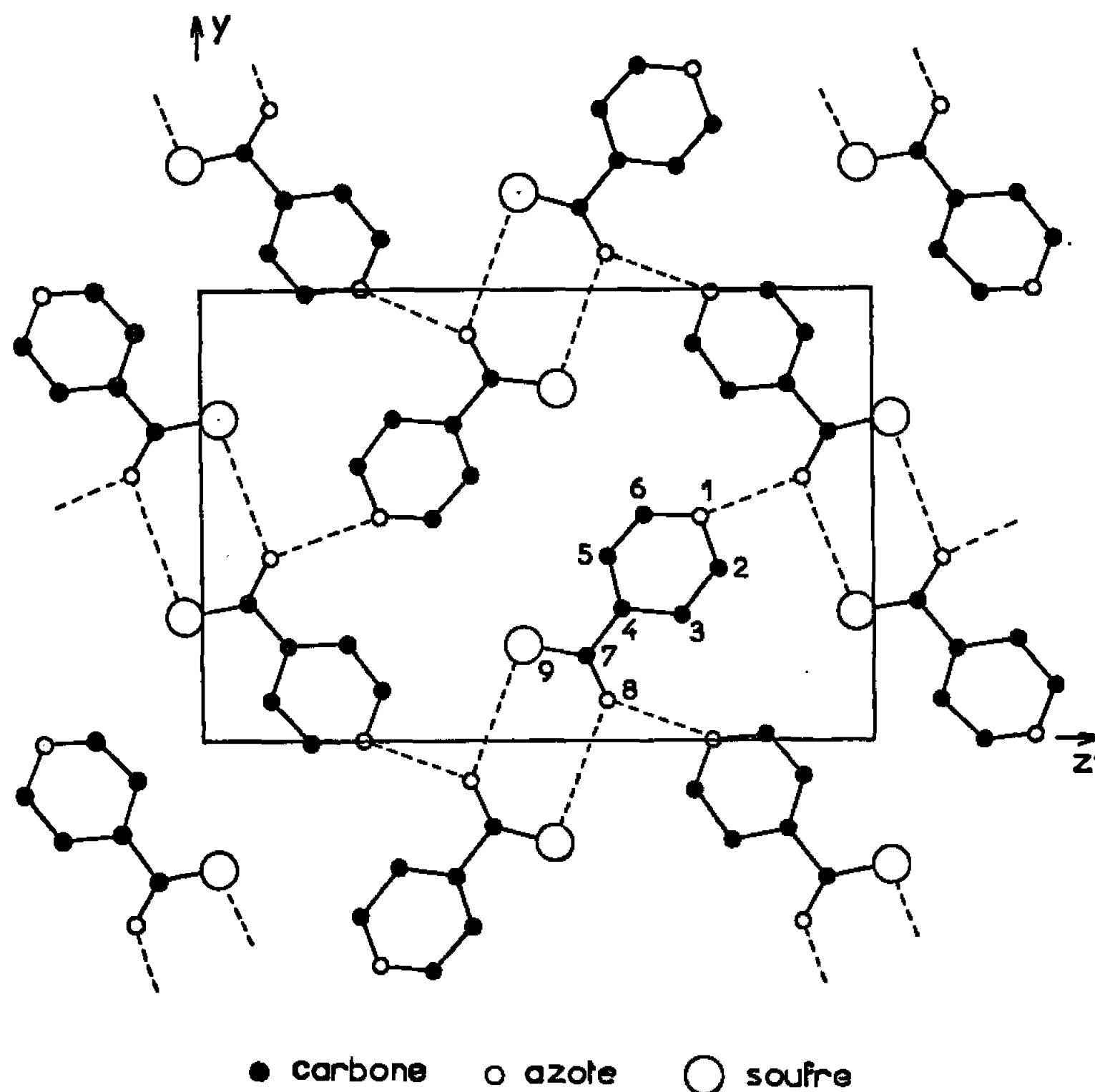
(4) P. SOUCHAY et S. SER, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 172.



CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la thiocarbamoyl-4 pyridine*. Note (\*) de MM. JEAN-CLAUDE COLLETER et MICHEL GADRET, présentée par M. Jean Wyart.

Cette étude fait partie de celle des composés thiocarbamoylpyridine (<sup>1</sup>), dont beaucoup sont actifs sur le bacille tuberculeux (<sup>2</sup>).

La thiocarbamoyl-4 pyridine  $C_6H_6N_2S$ , cristallise dans le système monoclinique.



Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 3,84 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ b &= 10,71 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c &= 16,14 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta &= 96^\circ 50'. \end{aligned}$$

Le nombre de molécules par maille est :  $Z = 4$ .

Le groupe de symétrie  $P 2_1/c$ .

Les facteurs de structure observés  $F_o(hkl)$  ont été déterminés par comparaison visuelle des taches de rétigramme de De Jong avec une échelle d'intensité.

La méthode de l'atome lourd a permis de trouver une hypothèse de « départ » convenable.



L'affinement tridimensionnel par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. M. B.-1620, a donné un facteur de reliabilité  $R = 0,15$  pour 674 réflexions indépendantes.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	B ( $\text{\AA}^2$ )
N <sub>1</sub> .....	0,386 2	0,496 8	0,742 5	2,86
C <sub>2</sub> .....	0,270 4	0,388 7	0,768 2	3,29
C <sub>3</sub> .....	0,182 2	0,286 0	0,715 7	2,97
C <sub>4</sub> .....	0,213 3	0,298 7	0,629 9	2,84
C <sub>5</sub> .....	0,324 5	0,415 0	0,600 7	3,33
C <sub>6</sub> .....	0,409 7	0,509 7	0,659 2	2,73
C <sub>7</sub> .....	0,126 9	0,190 8	0,572 5	2,98
N <sub>8</sub> .....	0,231 4	0,078 9	0,601 7	3,30
S <sub>9</sub> .....	-0,068 4	0,216 6	0,477 3	2,96

La figure représente la projection (001) de la structure.

Nous poursuivons l'affinement pour préciser les coefficients d'agitation anisotrope des atomes.

L'étude de l'arrangement moléculaire, des liaisons hydrogène et de Van der Waals est entreprise.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) COLLETER et GADRET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 93.

(<sup>2</sup>) LIBERMANN, RIST, GRUMBACH et SALS, *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.*, 39, 1957, p. 1195-1200.

(Laboratoire de Cristallographie  
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie  
et Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la dureté des zones de diffusion de l'oxygène dans le zirconium massif oxydé.* Note (\*) de MM. ALAIN DUBERTRET, JEAN DEBUIGNE et PIERRE LEHR, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans le cas du zirconium oxydé, le profil de variation de la microdureté au sein de la zone métallique sous-jacente à l'oxyde a été établi. L'interprétation en est donnée, sur la base des valeurs de dureté des solutions solides zirconium-oxygène, valeurs publiées dans une Note précédente (1).

Au cours de l'oxydation du zirconium, une diffusion notable d'oxygène s'effectue au sein du métal sous-jacent (1). La variation de la microdureté Vickers sous charge de 50 g, dans cette zone de pénétration, a été établie en effectuant des pointés très rapprochés, au sein d'un même cristal afin de s'affranchir des effets d'anisotropie. Les figures 1 et 3 donnent l'allure des courbes dureté-pénétration ainsi obtenues pour deux températures d'oxydation 850 et 1100°C. L'examen de ces courbes montre que la décrois-

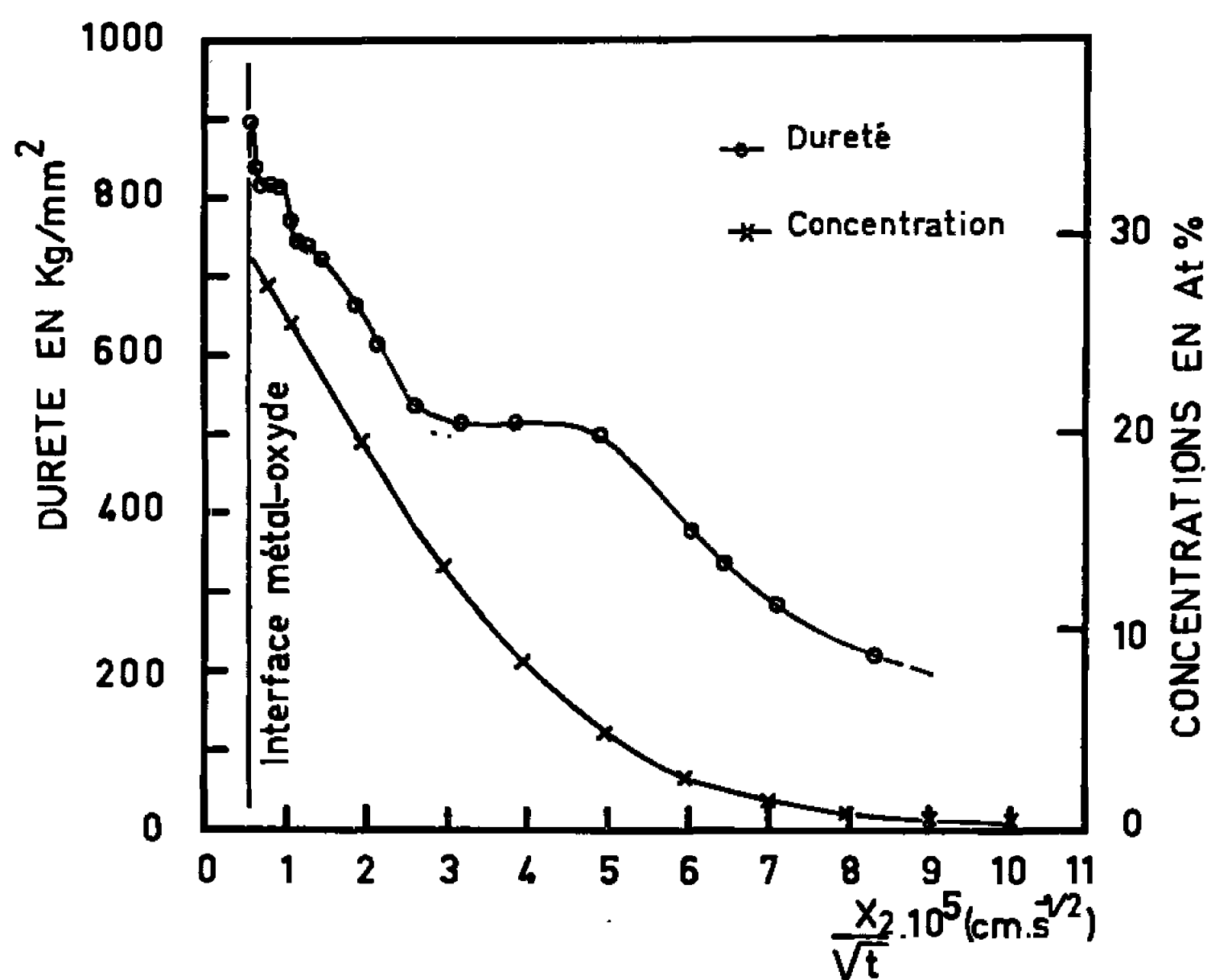


Fig. 1. — Courbe microdureté-pénétration et courbe concentration-pénétration. (Zirconium oxydé 160 h à 850°C.)

sance de la dureté en fonction de l'abscisse  $x_2$ , comptée à partir de la position initiale de la surface du métal, ne s'effectue pas d'une manière régulière mais par paliers. C'est ainsi qu'un palier de dureté sensiblement constante de l'ordre de 500 kg/mm² est présent sur la courbe valable pour la température de 850°C, ainsi qu'un palier plus court d'une valeur de 800 kg/mm², situé à proximité immédiate de l'interface métal-oxyde.

Des prélèvements des couches extérieures de cette zone de diffusion ont été effectués parallèlement à l'interface métal-oxyde. Les diagrammes



de diffraction X, réalisés sur ces poudres, révèlent l'existence d'un arrangement ordonné des atomes d'oxygène, correspondant à une surstructure  $\text{Zr}_3\text{O}$  (groupe spatial  $P6_322$ ), dans la zone immédiatement adjacente à l'oxyde.

Notre intention dans cette Note est d'interpréter le profil de ces courbes de dureté. Or, la concentration de l'oxygène dans cette zone de diffusion peut être calculée en se basant sur les équations de la diffusion et les valeurs numériques publiées des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le zirconium  $\alpha$  [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Les courbes de répartition de cet élément, ainsi calculées pour les températures de 850 et 1100°C, sont reportées sur les figures 1 et 3. L'utilisation de l'abscisse réduite  $x_2/\sqrt{t}$  conduit à des courbes utilisables quel que soit le temps  $t$  d'oxydation.

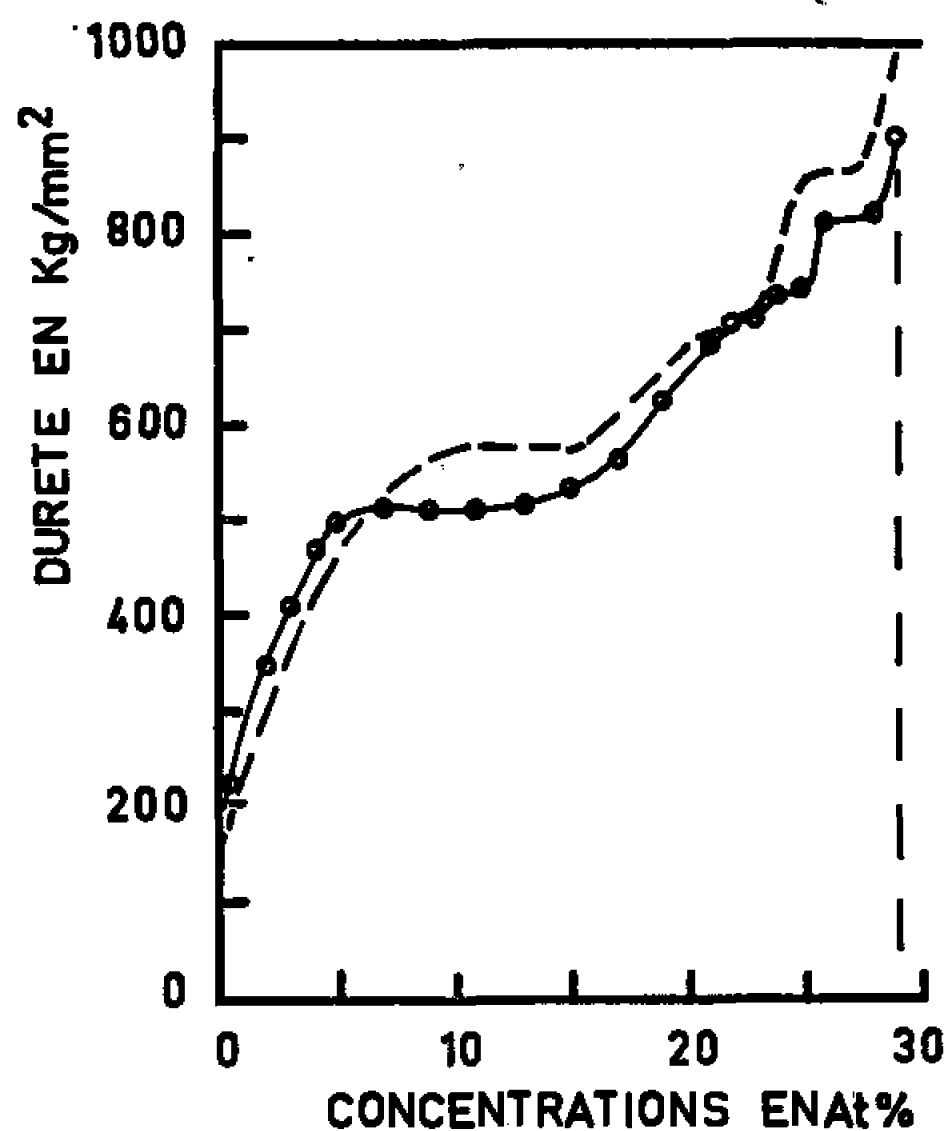


Fig. 2. — Relation entre la dureté et la concentration dans les zones de diffusion de l'oxygène (courbe construite à partir des données de la figure 1).

De la combinaison des deux courbes de la figure 1, on déduit aisément la courbe exprimant la dureté en fonction de la concentration en oxygène. Cette nouvelle courbe, tracée en trait plein sur la figure 2, présente évidemment les deux paliers précédemment signalés et peut être comparée à nos résultats antérieurs (<sup>4</sup>) concernant la dureté des solutions solides  $\text{Zr-O}$  homogènes. Ces résultats, reportés en pointillés sur la figure 2, combinent les données concernant des alliages zirconium-oxygène, recuits sept semaines à 400°C (pour les concentrations inférieures à 20 at. %) et celles valables pour des alliages bruts de solidification (pour les concentrations supérieures à 20 at. %).

En effet, dans les échantillons oxydés, les zones métalliques proches de l'interface métal-oxyde sont soumises à des contraintes mécaniques de la part du film d'oxyde. Elles sont vraisemblablement dans un état structural plus proche de celui des alliages homogènes obtenus par solidi-



fication que de celui des alliages recuits. Ces zones métalliques sont en effet fissurées et les fissures partant de l'interface métal-oxyde s'arrêtent en général dans la zone du plateau de dureté. Par contre, à plus grande distance de l'interface, les contraintes internes ont dû s'éliminer durant le temps de l'oxydation et l'état structural de ces régions est donc comparable à celui des alliages recuits.

L'accord entre les deux courbes présentées sur la figure 2 est très satisfaisant. Il permet de tirer les conclusions suivantes :

— Le palier de dureté de  $500 \text{ kg/mm}^2$  s'étend entre des concentrations en oxygène de 5 à 16 at. % : Il ne peut donc être considéré comme résultant de l'établissement dans cette région d'un ordre du type  $\text{Zr}_3\text{O}$ , hypothèse qui a été fréquemment avancée <sup>(3), (6), (7)</sup>. Il correspond à une

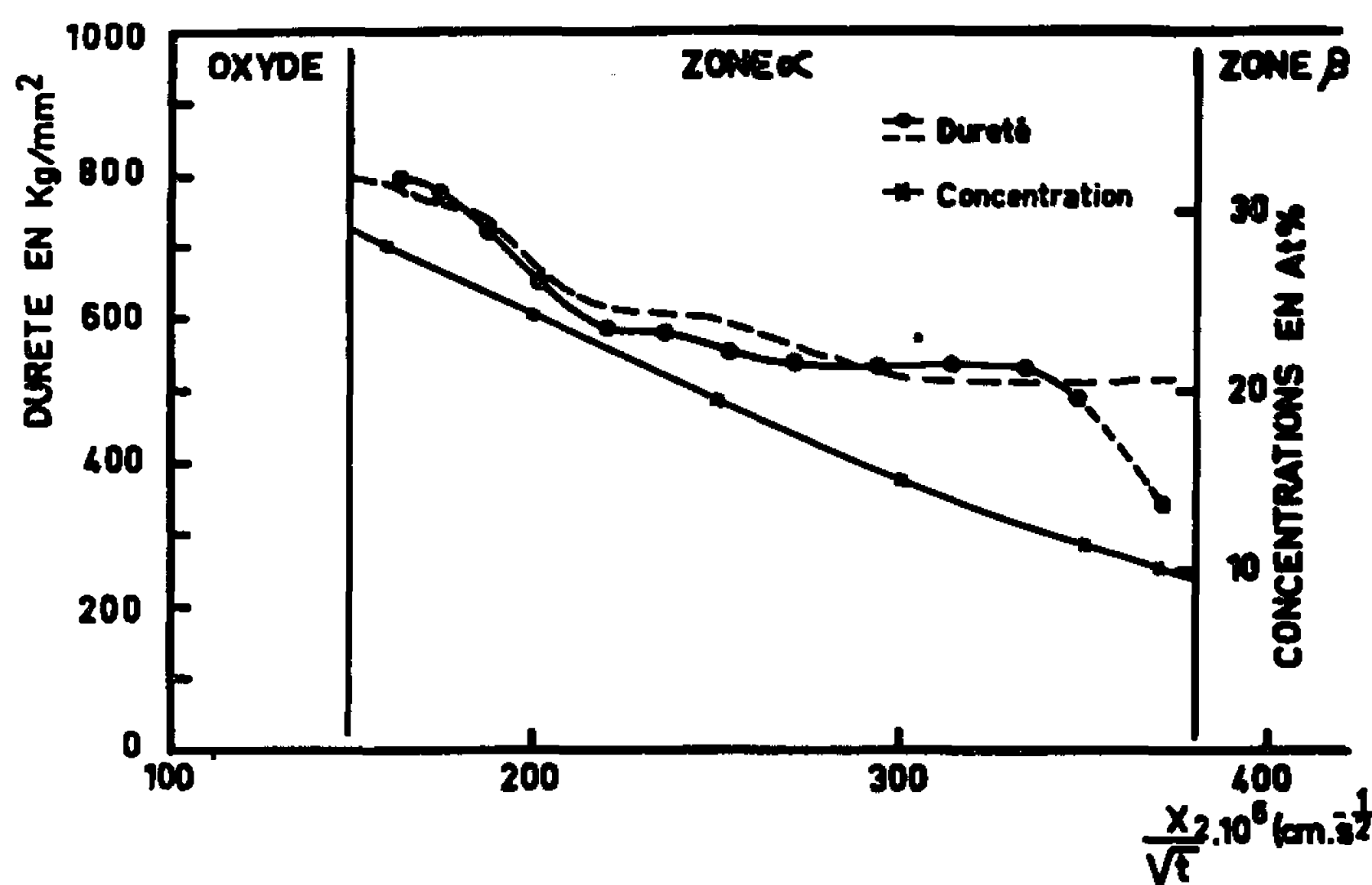


Fig. 3. — Courbes, expérimentale et calculée, microdureté-pénétration. Courbe concentration-pénétration. (Zirconium oxydé 3 h à  $1100^\circ\text{C}$ .)

caractéristique intrinsèque des solutions solides zirconium-oxygène dans ce domaine de concentrations.

— Le palier de dureté de  $800 \text{ kg/mm}^2$  à proximité de l'interface métal-oxyde est observé également <sup>(4)</sup> dans le cas des alliages homogènes non recuits de composition comprise entre 25 et 27,5 at. % d'oxygène. Il existe donc dans une zone où s'établit l'ordre  $\text{Zr}_3\text{O}$  mais n'en est pas la conséquence puisqu'on ne l'observe pas pour des alliages homogènes de cette gamme de compositions, ordonnés, mais recuits. Ce palier résulte vraisemblablement des contraintes exercées par l'oxyde.

La courbe de microdureté de la figure 3 relative à un échantillon oxydé à  $1100^\circ\text{C}$  (température du domaine  $\beta$ ) concerne la zone  $\alpha$ , stabilisée par l'oxygène, dont la concentration varie en principe de 29 at. % (à l'interface métal-oxyde) à 9,5 at. % (à l'interface  $\alpha$ - $\beta$ ). La courbe tracée en



pointillés a été déduite des valeurs de dureté concernant les solutions solides homogènes et de la variation calculée de la concentration en oxygène dans la zone considérée. L'excellent accord entre la courbe expérimentale et la courbe ainsi calculée, conduit aux mêmes conclusions que précédemment.

Enfin, compte tenu de la précision des déterminations expérimentales de dureté, il n'est pas possible de mettre en évidence une dépendance éventuelle du coefficient de diffusion de l'oxygène vis-à-vis de la concentration en cet élément ou une influence de l'arrangement ordonné des atomes d'oxygène sur la diffusion.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) J. DEBUIONE et P. LEHR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4168.

(<sup>2</sup>) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1113; *Mém. Se. Rev. Métal.*, 12, 1963, p. 911.

(<sup>3</sup>) J. DEBUIGNE, J. P. GUERLET et P. LEHR, *IX<sup>e</sup> Colloque Métallurgie*, Saclay, juin 1965.

(<sup>4</sup>) A. DUBERTRET et P. LEHR, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1147.

(<sup>5</sup>) G. ÖSTBERG, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 947.

(<sup>6</sup>) G. R. WALLWORK, W. W. SMELTZER et C. J. ROSA, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 409.

(<sup>7</sup>) R. DARRAS, H. LORIERIS et P. BAQUE, *J. Nucl. Mat.*, 17, 1965, p. 79.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série d'halogénosulfures de lanthane et de cérium*. Note (\*) de M. CHRISTIAN DAGRON, présentée par M. Georges Chaudron.

La combinaison progressive d'un halogène, puis du soufre vers 500°C avec du cérium ou du lanthane a permis de préparer les composés CeSI, LaSI, CeSBr, LaSBr, CeSCl et LaSCl. Les diffractogrammes de rayons X ont montré que tous ces composés possédaient le même type cristallin, correspondant au groupe spatial  $P_{cab}$  du système orthorhombique. Les dimensions de chaque maille ont été calculées.

Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué un procédé de préparation de l'iodosulfure de cérium CeSI. Nous avons appliqué ce même procédé à la préparation des iodosulfures, bromosulfures et chlorosulfures de cérium et de lanthane par union directe des éléments.

Les métaux ont été réduits à l'état de limaille fine par limage sous azote sec. Le brome a été pesé à l'état liquide en ampoules scellées qui ont été ensuite ouvertes dans l'enceinte vide du tube de silice contenant le métal. Le chlore a été pesé, soit à l'état liquide, comme pour le brome, soit à l'état gazeux dans des ampoules d'environ 250 ml raccordées ensuite au tube de réaction. Le soufre a été également disposé au début des expériences dans des tubes scellés qui n'ont été ouverts dans l'enceinte vide qu'après la réaction complète de l'halogène avec le métal.

Pour opérer cette combinaison de l'halogène au métal, il est nécessaire d'élever lentement la température et d'admettre la vapeur ou le gaz sous une pression suffisamment réduite pour ne pas provoquer une combustion vive de la limaille, ce qui donnerait un produit hétérogène, incomplètement attaqué ensuite par le soufre.

La poudre métallique transformée superficiellement en halogénure est alors soumise à l'action des vapeurs de soufre et l'on maintient finalement la température à 500°C pendant quelques jours, ce qui fournit les halogénosulfures sous forme de poudres microcristallines.

Comme pour CeSI, il a été possible d'obtenir des cristaux de dimensions plus importantes en effectuant pour chaque composé un chauffage prolongé au contact de l'iodure, du bromure ou du chlorure du métal correspondant à l'état fondu, en fixant la température à 50°C environ au-dessus du point de fusion de chacun de ces sels. La masse solidifiée obtenue dans chaque cas est lavée avec de l'alcool absolu qui dissout l'excès d'halogénure. L'alcool élimine en même temps par entraînement une petite quantité d'impuretés qui donnent une teinte noirâtre à la masse solide des composés bromés et surtout chlorés. Les halogénosulfures sont finalement débarrassés de l'excès d'alcool par distillation sous vide.

Nous avons également pu préparer le chlorosulfure de cérium en réalisant la réaction suivante :





Les deux sels sont pulvérisés et intimement mélangés sous azote sec, puis comprimés sous 1 t/cm<sup>2</sup>. La pastille obtenue est chauffée sous vide vers 500°C. L'iodure de plomb formé se condense sur les parois froides de l'appareil. Le chlorosulfure obtenu par cette méthode a la même structure cristalline que celui préparé par union directe des éléments, mais il est noirâtre et l'analyse y révèle la présence de petites quantités de plomb.

Tous les produits obtenus s'altèrent au contact de l'humidité de l'air et leur manipulation a été réalisée en atmosphère d'azote sec.

Les diffractogrammes de rayons X réalisés à l'abri de l'air sur ces poudres cristallines ont montré que tous ces halogénosulfures appartiennent au système orthorhombique avec le groupe spatial *Pcab* déjà trouvé pour CeSI.

Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg réalisés avec CeSI ont permis de fixer les indices des raies correspondant aux angles mesurés sur les diffractogrammes et de calculer les dimensions des mailles des différents composés. Le tableau suivant résume ces valeurs ainsi que celles des densités qu'on peut en déduire par le calcul :

	Couleur.	<i>a</i> (Å).	<i>b</i> (Å).	<i>c</i> (Å).	<i>d</i> (g/cm <sup>3</sup> ).
LaSI.....	Vert amande	7,38	14,57	7,10	5,18
CeSI.....	Jaune vif	7,33	14,35	7,05	5,36
LaSBr.....	Blanc grisâtre	7,19	13,99	7,02	4,72
CeSBr.....	Jaune vert	7,12	13,82	6,94	4,90
LaSCl.....	Blanc brunâtre	7,04	13,69	6,83	4,16
CeSCl.....	» grisâtre	7,00	13,46	6,76	4,33

Enfin, un dimorphisme a été observé avec CeSI. Une seconde forme monoclinique, à aspect feuilleté, prend naissance au cours de la cristallisation de la forme orthorhombique au sein de CeI<sub>3</sub> fondu. Ce nouveau type cristallin, actuellement à l'étude, se retrouve avec PrSI, NdSI et SmSI.

CeSI est stable sous vide jusqu'à 450°C environ. A 800°C, nous avons obtenu une décomposition complète en iodure et sulfure Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de type β :



(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1422.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie,  
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6<sup>e</sup>.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline et propriétés magnétiques du composé défini Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>. Note (\*) de MM. LASZLO HOLLAN et PIERRE LECOCQ, présentée par M. Georges Chaudron.*

Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> cristallise dans le système orthorhombique et présente un paramagnétisme constant.

Dans une Note précédente (1) nous avons signalé l'existence d'une phase Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, se décomposant irréversiblement par chauffage sous vide à 438°C, et précisé les conditions de sa préparation. Nous avons voulu compléter les données relatives à cette phase par l'étude cristallographique et magnétique.

Le composé Cr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> cristallise dans la structure orthorhombique C<sub>6</sub> du type CaMg<sub>2</sub> avec les paramètres suivants :

$a = 9,428 \text{ \AA}, \quad b = 5,424 \text{ \AA}, \quad c = 18,470 \text{ \AA}.$

Les positions équivalentes des atomes sont les suivantes : (tableau I).

TABLEAU I.

16 Cr.....	0, 0, z <sub>1</sub>	0, 0, $\bar{z}_1$	1/4, 1/4, 1/4 — z <sub>1</sub>	1/4, 1/4, 1/4 + z <sub>1</sub>
16 Sn <sub>I</sub> .....	0, 0, z <sub>2</sub>	0, 0, $\bar{z}_2$	1/4, 1/4, 1/4 — z <sub>2</sub>	1/4, 1/4, 1/4 + z <sub>2</sub>
16 Sn <sub>II</sub> .....	x, 0, 0	$\bar{x}$ , 0, 0	1/4 — x, 1/4, 1/4	1/4 + x, 1/4, 1/4

avec les translations

$0, 0, 0 \quad 0, 1/2, 1/2 \quad 1/2, 0, 1/2 \quad \text{et} \quad 1/2, 1/2, 0$

En tenant compte des distances interatomiques, nous avons pu attribuer aux paramètres, z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub> et x les valeurs

$z_1 = \frac{1}{8}, \quad z_2 = \frac{5}{12}, \quad x = \frac{1}{6}.$

Le calcul des intensités de raies de diffraction conduit à des chiffres en bon accord avec les résultats expérimentaux (tableau II).

TABLEAU II.

<i>h, k, l.</i>	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{\text{mes}}$	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{\text{calc}}$	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>
1 1 5.....	0,118 7	0,118 6	F	34
3 1 1.....	0,138 4	0,138 1	F	33
0 2 2.....	0,147 9	0,147 7	F	54
2 0 6.....	0,150 9	0,150 5	F	52
4 0 0.....	0,180 5	0,180 0	f	9
2 2 0.....	0,181 5	0,181 0	m	18
0 0 8.....	0,188 4	0,187 8	f	8,5
1 1 7.....	0,189 2	0,189 0	F	54
3 1 5.....	0,208 6	0,208 6	Tf	7



$h, k, l$	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{\text{mes}}$	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
4 0 4 . . . . .	0,227 0	0,227 0	TF	100
2 2 4 . . . . .	0,227 8	0,228 0	—	
1 1 9 . . . . .	0,283 0	0,282 9	m	13
2 2 8 . . . . .	0,368 6	0,368 8	m	9
4 0 8 . . . . .	—	0,367 8	—	
5 1 5 . . . . .	0,388 4	0,388 5	m	10
1 3 5 . . . . .	0,391	0,390 6	m	10
3 3 1 . . . . .	0,410 6	0,410 1	F	20,5
6 0 2 . . . . .	0,416 7	0,416 7	m	18,5
4 2 6 . . . . .	0,422 0	0,421 7	F	37
0 2 10 . . . . .	0,429 4	0,429 5	m	18
3 3 3 . . . . .	0,434 2	0,433 6	m	13,5
5 1 7 . . . . .	0,458 3	0,458 9	m	16,5
1 3 7 . . . . .	0,460 8	0,461 0	m	20,5

La phase  $\text{Cr}_2\text{Sn}_3$  présente un paramagnétisme pratiquement indépendant de la température. Cette propriété a été observée pour d'autres structures cristallines et d'autres éléments, par exemple, pour les structures du type  $\text{CrAs}$  <sup>(2)</sup>. Il semble ici que cette caractéristique soit liée à l'existence de chaînes d'atomes de chrome absolument isolées les unes des autres.

Cette phase vient compléter la série des stannures de même formule et de même structure mis en évidence récemment dans notre laboratoire <sup>(3)</sup> et parmi lesquels se trouvent  $\text{V}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{Sn}_3$  et  $\text{Mo}_2\text{Sn}_3$ .

(\*) Séance du 16 mai 1966.

<sup>(1)</sup> L. HOLLAN, P. LECOCQ et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3309.

<sup>(2)</sup> L. HOLLAN, P. LECOCQ et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2233.

<sup>(3)</sup> F. JOUAULT et P. LECOCQ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4777.

(Laboratoire de Chimie minérale,  
Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *La cinétique d'oxydation du sodium par la vapeur d'eau. Influence de la diffusion en phase gazeuse.* Note (\*) de MM. JEAN BESSON et ALBERT PELLOUX, présentée par M. Georges Champetier.

On compare les cinétiques d'oxydation du sodium par la vapeur d'eau en atmosphère statique et dynamique. Dans le premier cas, la diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère d'hydrogène produit par la réaction fausse complètement les résultats. Dans le deuxième cas, on peut observer la cinétique vraie, paralinéaire, avec vitesse proportionnelle à  $p_{H_2O}$  et énergie d'activation bien définie (8 kcal/mole).

La cinétique d'oxydation des métaux alcalins par la vapeur d'eau a déjà fait l'objet de divers travaux consacrés plus particulièrement au cas du lithium [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Le cas du sodium a été étudié par Furman (<sup>4</sup>), sous très basse pression, et Addison et Manning (<sup>5</sup>), celui du potassium par Reinhard (<sup>6</sup>).

Ces travaux ont généralement conduit à des courbes cinétiques complexes, la loi correspondante variant souvent pour une même expérience, au cours du temps. L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de réaction donne également des résultats mal reproductibles, parfois aberrants.

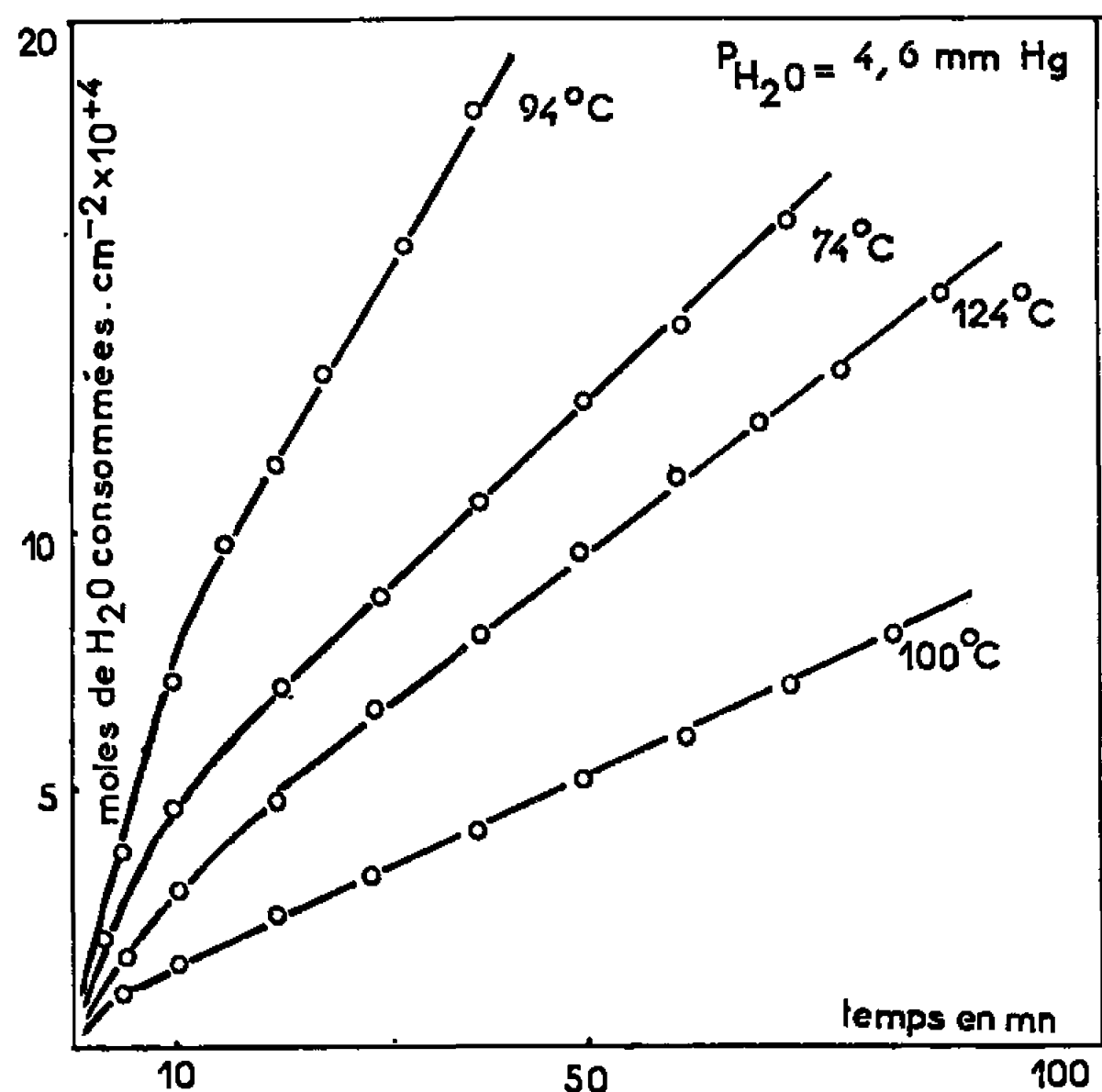


Fig. 1.

Ces caractères particuliers, le dernier notamment, rappellent les observations faites pour la réaction du chlorure d'hydrogène gazeux sur le sodium (<sup>7</sup>). Ils conduisent à penser que le dégagement d'hydrogène au contact du métal perturbe la cinétique propre de la réaction en permettant l'intervention d'un facteur qu'on néglige trop souvent : la diffusion en phase gazeuse de la vapeur d'eau vers le métal [*cf.* (<sup>8</sup>)].

Nous nous sommes proposés de vérifier cette hypothèse en comparant la cinétique d'oxydation du sodium par la vapeur d'eau dans les deux cas extrêmes suivants :



- a. en atmosphère statique;  
 b. en régime dynamique, l'atmosphère gazeuse au niveau du métal étant constamment renouvelée par circulation de gaz produite par une pompe à piston entièrement en verre.

Dans les deux cas, la pression partielle de vapeur d'eau est maintenue constante par une paroi froide. Elle varie de 1 à 30 mm de mercure. La température est comprise entre 40 et 260°C. La surface de contact gaz-métal est voisine de 2 cm<sup>2</sup>. Dans certains cas ( $p_{H_2O} = 1$  mm de mercure), la pression de vapeur d'eau est trop faible pour permettre le fonction-

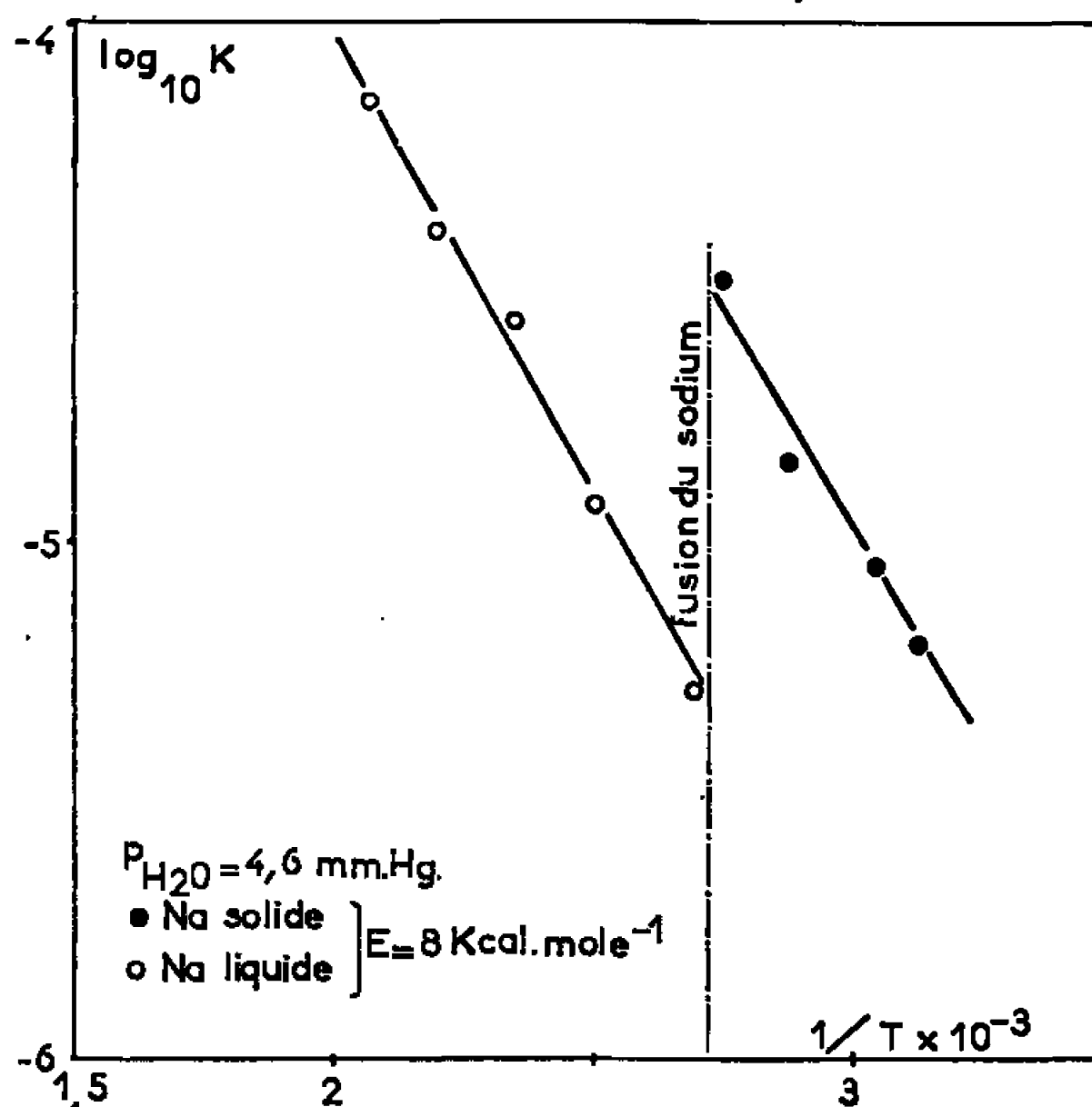


Fig. 2.

nement de la pompe de circulation du gaz. Il est alors nécessaire d'ajouter au gaz réagissant un gaz porteur inerte. La réaction est étudiée par manométrie en suivant l'augmentation de pression due à l'hydrogène dégagé. Voici les résultats obtenus :

1° En atmosphère statique ( $p > 2$  mm), on retrouve les régimes complexes signalés précédemment, d'allure sensiblement logarithmique au début ( $\Delta m = k \log(at + 1)$ ), puis passant progressivement à une loi puissance ( $\Delta m = k't^{1/n}$ ),  $n$  étant voisin de 1,5 et indépendant de la température. Corrélativement à ce changement de régime, le produit de la réaction qui est d'abord de la soude anhydre, est constitué dans le deuxième stade par le monohydrate NaOH, H<sub>2</sub>O. Remarquons dès à présent que, au moins dans les domaines de température où elle est connue, la pression de dissociation de cet hydrate (1,15 mm de mercure à 50°C) est généralement inférieure à la pression partielle de vapeur d'eau utilisée. La soude anhydre ne peut donc être stable dans ces conditions.

Les constantes de vitesse  $k$  et  $k'$  augmentent avec la pression suivant une courbe d'allure hyperbolique, mais sont très sensiblement indépendantes de la température.



2° En atmosphère dynamique le seul produit de réaction décelable aux rayons X est, au contraire, toujours celui qui est en équilibre avec la pression partielle de vapeur d'eau régnant dans l'appareil, c'est-à-dire en pratique le monohydrate  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sauf pour des pressions très faibles ( $< 1$  mm de mercure) pour lesquelles il se forme de la soude anhydre.

Des courbes thermomanométriques on peut alors déduire les courbes  $\Delta m = f(t)$ , dont certaines sont représentées sur la figure 1. Ces courbes présentent les caractéristiques suivantes :

a. aux très basses pressions de vapeur d'eau (1 mm de mercure), on peut, dans les limites imposées par la faible précision du tracé, considérer

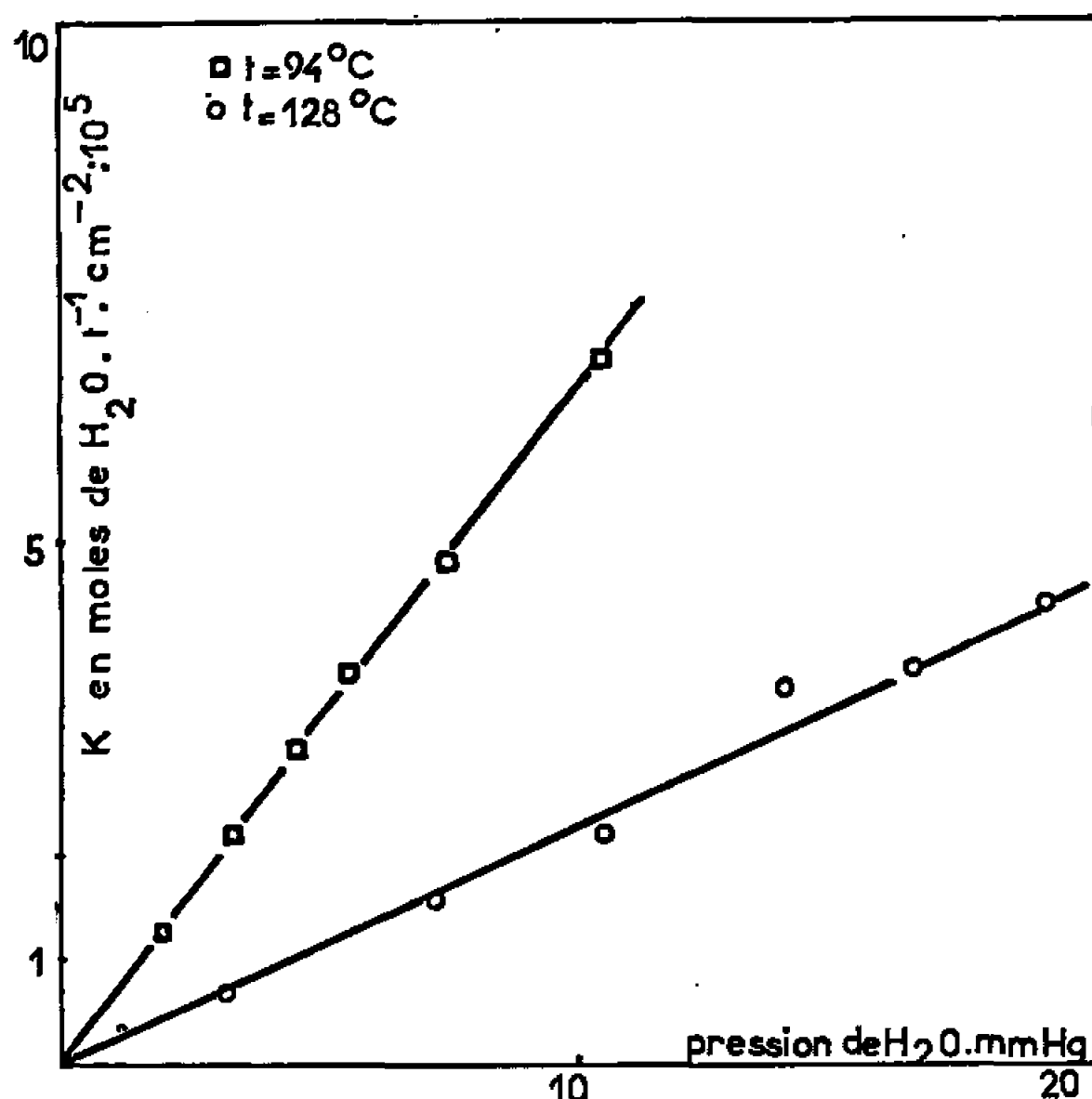


Fig. 3.

la courbe comme parabolique pendant toute la durée de l'expérience. Rappelons que le produit de la réaction est alors  $\text{NaOH}$  anhydre. Dans ce cas, la cinétique est vraisemblablement contrôlée par un processus de diffusion ionique dans la couche de soude formée.

b. pour toutes les autres pressions de vapeur d'eau, le produit de la réaction est le monohydrate  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et les courbes, après un départ d'allure parabolique, deviennent vite rigoureusement linéaires (cinétique paralinéaire). Elles sont alors représentées par une relation de la forme  $\Delta m = kt + \Delta m_0$ .

On doit donc admettre, comme l'avaient déjà fait Irvine et Lund <sup>(3)</sup> pour le lithium, que la couche de soude anhydre qui se forme au début de la réaction atteint rapidement une épaisseur constante. C'est une diffusion dans cette couche qui rend compte du régime linéaire observé. Une telle couche ne peut exister que par suite du dégagement d'hydrogène qui accompagne sa formation et diminue la pression partielle de vapeur d'eau à son contact immédiat. Elle se transforme à l'extérieur en mono-



hydrate, seul corps stable dans les conditions des expériences, mais trop fissuré pour intervenir dans la cinétique de la réaction.

La constante  $k$  obéit ici parfaitement à la loi d'Arrhenius. Elle subit une brusque discontinuité à la fusion du sodium, mais l'énergie d'activation reste, pour le métal liquide comme pour le métal solide, égale à 8 kcal (*fig. 2*).

Enfin, la figure 3 représente pour deux températures : 94°C (sodium solide) et 128°C (sodium liquide), la variation de la même constante  $k$  avec la pression de vapeur d'eau. Cette variation est, on le voit, linéaire, ce qui confirme les résultats de Furman (<sup>4</sup>), relatifs à la corrosion du sodium par la vapeur d'eau sous très basse pression.

Cette différence de comportement en régime statique et dynamique confirme parfaitement notre hypothèse de départ.

Dans le premier cas, l'atmosphère gazeuse au contact du métal s'appauvrit en vapeur d'eau, s'enrichit en hydrogène et le processus le plus lent, c'est-à-dire celui qui détermine la cinétique, est l'apport de molécules d'eau à la surface du métal par diffusion en phase gazeuse depuis le réservoir d'eau liquide. Les courbes cinétiques trouvées n'ont donc aucune signification. La présence de soude anhydre, thermodynamiquement instable, prouve bien d'ailleurs que la pression de vapeur d'eau au niveau de l'interphase réactionnel n'est pas celle imposée par la paroi froide. Une vérification quantitative est en outre possible. On connaît, en effet, approximativement le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'hydrogène ( $D = 1,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sous 1 atm). Il est, d'autre part, raisonnable d'admettre que la longueur  $x$  sur laquelle s'opère la diffusion en régime statique est celle qui sépare la paroi froide de la surface métallique. On peut alors calculer le flux de molécules d'eau arrivant sur cette surface et l'on constate bien qu'il est égal à celui qu'on déduit des courbes cinétiques.

Ces observations attirent à nouveau [*cf.* (<sup>8</sup>)] l'attention sur les perturbations que peut apporter la diffusion en phase gazeuse dans une étude de cinétique hétérogène. Ils remettent, évidemment, en cause les résultats publiés par l'un de nous à propos de la réaction en atmosphère statique du chlorure d'hydrogène sur le sodium (<sup>7</sup>).

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) H. J. DEAL et G. SVEC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6173.

(<sup>2</sup>) W. MÜLLER, *Thèse*, Sarrebrück, 1958.

(<sup>3</sup>) W. R. IRVINE et J. A. LUND, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 141.

(<sup>4</sup>) S. C. FURMAN, General Electric Company, Rapport G. E. A. P. 3208, 1959.

(<sup>5</sup>) C. C. ADDISON et J. A. MANNING, *J. Chem. Soc.*, 5, 1964, p. 4887.

(<sup>6</sup>) R. REINHARD, *Diplôme*, Sarrebrück, 1959.

(<sup>7</sup>) J. BESSON et M. RENAUD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2293.

(<sup>8</sup>) B. DELMONT, *Thèse*, Grenoble, 1965.



CHEMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des oxadiazoles : Dérivés de l'acide phényl-5 oxadiazole-(1.3.4) éthyloïque-2*. Note (\*) de MM. RAYMOND QUELET et RENÉ MILCENT, présentée par M. Georges Champetier.

Divers dérivés de substitution ou de condensation ont été obtenus par mise en œuvre de la réactivité du groupe méthylène et de la fonction ester du [phényl-5 oxadiazol-(1.3.4) yl-2] acétate d'éthyle.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit une méthode permettant de préparer les esters éthyliques des acides alcoyl (et aryl)-5 oxadiazole-(1.3.4) éthyloïques-2 par cyclisation, sous l'action de  $P_2O_5$ , des esters des N'-acyl monohydrazides maloniques.

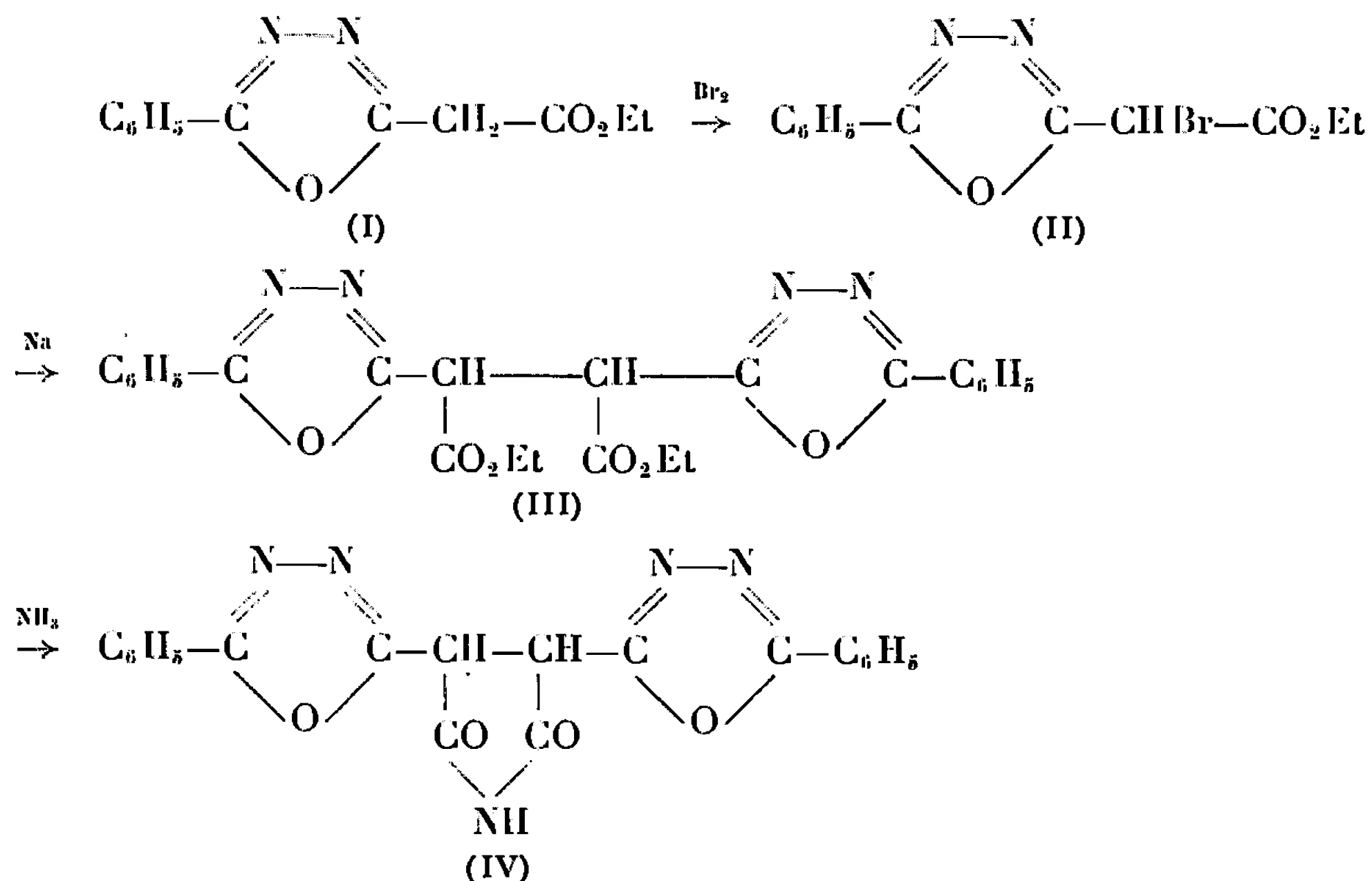
L'étude des propriétés de ces composés, qui a porté principalement sur l'ester de l'acide phényl-5 oxadiazole-(1.3.4) éthyloïque-2 (I) nous a montré que le groupe méthylène fixé en position 2 entre deux carbones trigonaux possède la même réactivité que dans la molécule de malonate d'éthyle.

Mettant en œuvre la mobilité des atomes d'hydrogène de ce groupe, nous avons pu effectuer les transformations suivantes :

1. *Bromation*. — Le brome réagit à froid, dans le tétrachlorure de carbone, en donnant avec un rendement élevé un dérivé monobromé (II), F 45° (éther).

Traité par le sodium dans le toluène bouillant ce bromure donne la réaction de Würtz et fournit un produit F 206° dont la masse moléculaire et la composition centésimale correspondent à celles du *diester de l'acide bis-(phényl-5' oxadiazolyl-2')-3.2 succinique* (III) ( $C_{24}H_{22}N_4O_6$ ).

*Analyse* : (III), calculé %, C 62,33; H 4,76; N 12,12; trouvé %, C 62,15; H 5,07; N 12,20.



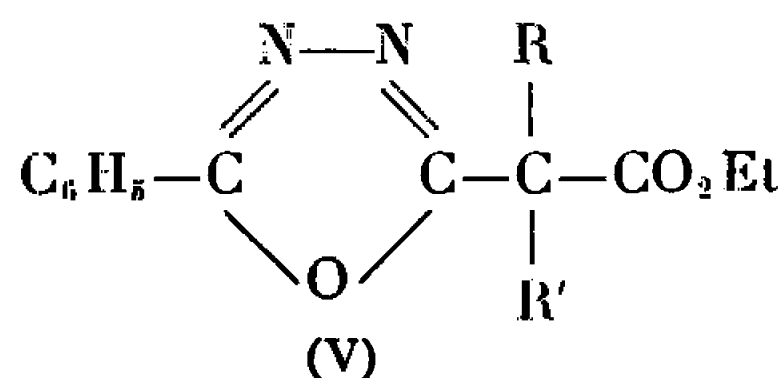


Pour vérifier la structure du diester, nous avons tenté d'obtenir l'anhydride correspondant après saponification ménagée et acidification, mais cela sans succès. Nous avons, par contre, pu préparer le *bis*-(phényl-5' oxadiazolyl-2')-3.4 succinimide (IV) ( $C_{20}H_{13}N_3O_3$ ), en laissant en contact à froid, pendant 24 h, le diester avec une solution saturée d'ammoniac dans l'alcool, puis en évaporant à sec : paillettes brillantes (alcool isobutylique) F 287°.

*Analyse* : (IV), calculé %, C 62,01; H 3,33; N 18,10; trouvé %, C 62,24; H 3,51; N 18,40.

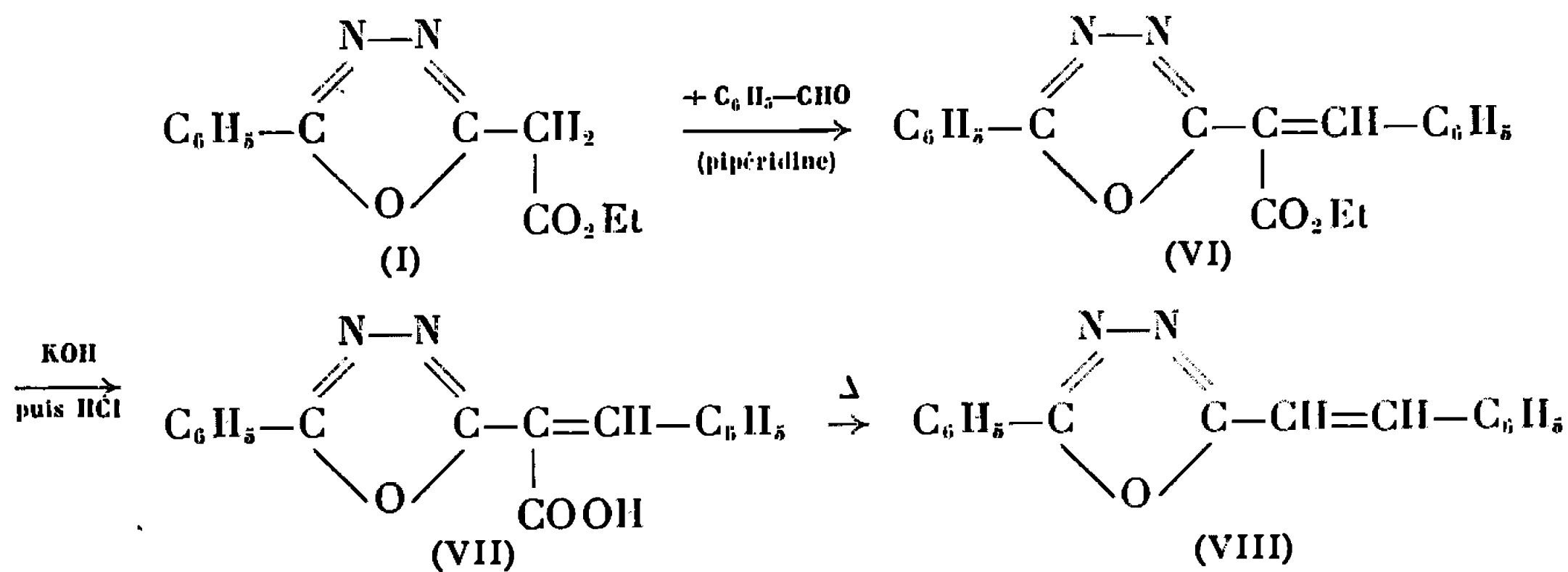
Dans le spectre infrarouge on trouve les bandes caractéristiques attendues et en particulier celles du succinimide (bande NH à  $3180\text{ cm}^{-1}$ , bandes CO à  $1790$  et  $1739\text{ cm}^{-1}$ ).

2. *Alcoylation*. — L'ester de l'acide phényl-5 oxadiazole-(1.3.4) éthylloïque-2, donne un dérivé sodé par les méthodes utilisées dans le cas du malonate d'éthyle. En traitant ce dérivé sodé obtenu par action de  $NaNH_2$  dans le benzène par les iodures d'alcoyle et par  $C_6H_5-CH_2Cl$ , nous avons préparé les produits mentionnés dans le tableau suivant. Ces produits répondent à la formule (V) :



R.	R'.	Formule brute.	Rdt %.	Constantes physiques	
				$\bar{E}$ (°C/mm Hg).	$n_D^{20}$ .
—CH <sub>3</sub>	H	$C_{13}H_{14}N_2O_2$	95	$\bar{E}_{0,2} 105$	1,534
$C_2H_5$	H	$C_{14}H_{16}N_2O_3$	67	$\bar{E}_{10} 195$	1,531
<i>n</i> - $C_3H_7$	H	$C_{15}H_{18}N_2O_3$	60	$\bar{E}_{15} 216$	1,529
$C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	$C_{15}H_{18}N_2O_3$	65	$\bar{E}_{10} 167$	1,524
$C_6H_5-CH_2$	H	$C_{19}H_{18}N_2O_3$	80	$\bar{E}_{0,1} 135$	1,569

3. *Réaction de Knoevenagel*. — L'aldéhyde benzoïque réagit en présence d'un peu de pipéridine : après 4 h de reflux au sein du toluène, on isole après purification sur colonne d'alumine et distillation un liquide visqueux





jaunâtre  $\bar{E}_1$  180° répondant à la formule (VI) (*ester éthylique de l'acide phényl-5 oxadiazole-(1.3.4) (benzylidène-2, éthyloïque)-2* :

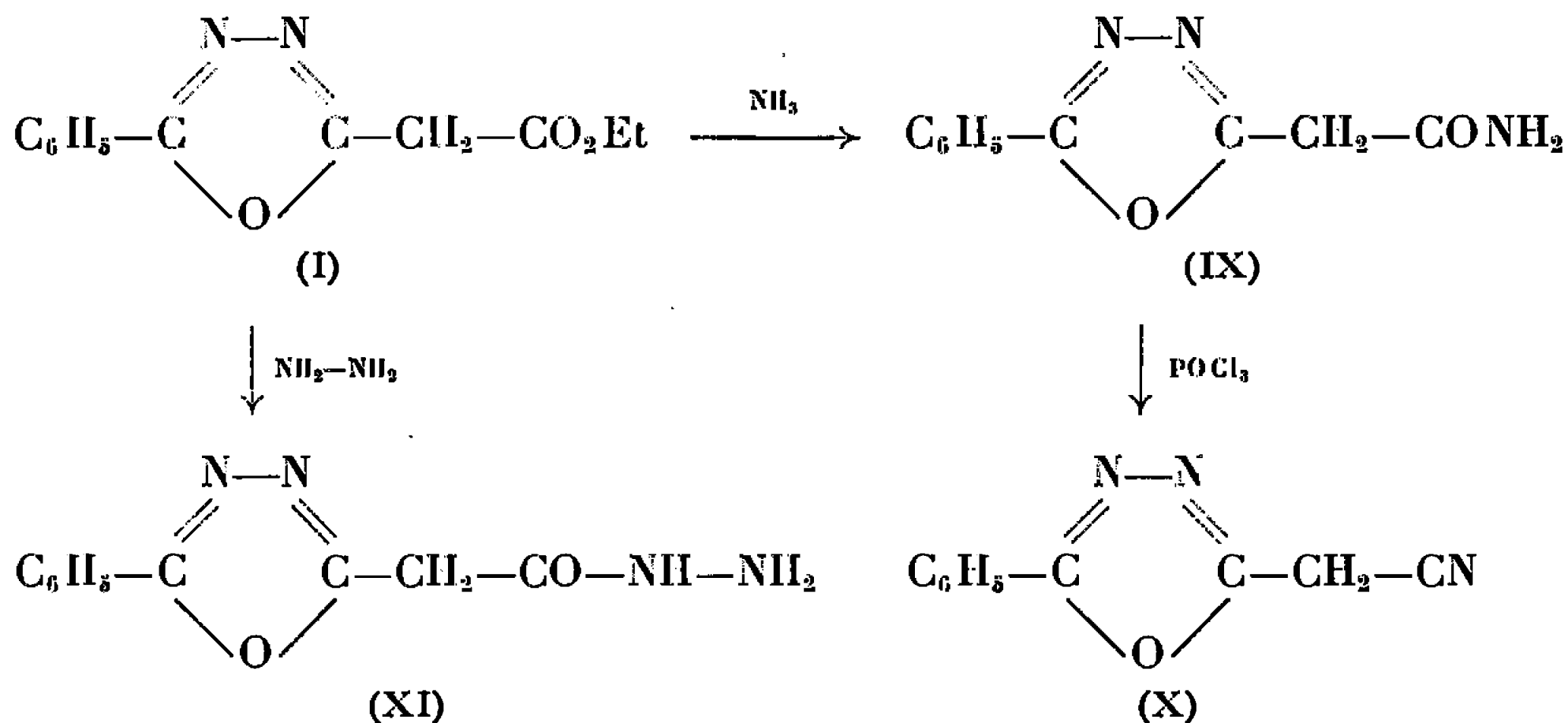
*Analyse* :  $C_{19}H_{16}N_2O_3$ , calculé %, C 71,25; H 5,0; N 8,75; trouvé %, C 71,60; H 5,4; N 8,53.

Après saponification ménagée, on obtient une huile visqueuse qui par chauffage à 120-130° perd  $CO_2$  en donnant le (*phényl-2, vinyl*)-2 *phényl-5 oxadiazole-(1.3.4)* (VIII)  $C_{16}H_{12}N_2O$  aiguilles transparentes (alcool) F 128°.

*Analyse* : Calculé %, C 77,41; H 4,83; N 11,28; trouvé %, C 77,56; H 4,74; N 11,47.

Structure confirmée par le spectre infrarouge.

*Essai d'obtention de l'acide phényl-5 oxadiazole-(1.3.4) éthyloïque-2.* — Le sel de potassium de cet acide s'obtient en agitant à froid l'ester éthylique dans un excès de potasse alcoolique diluée; l'acide libre n'a pu être isolé car il se décarboxyle aussitôt formé en donnant le *méthyl-2 phényl-5 oxadiazole-1.3.4*, F 67° obtenu en 1912 par action de  $P_2O_5$  sur la N-acétyl N'-benzoyl-hydrazine (<sup>2</sup>) :



[*Phényl-5 oxadiazol-(1.3.4) yl-2*] *acétamide* (IX) :  $C_{10}H_8N_3O_2$ . — Ce composé s'obtient avec un rendement supérieur à 90 % en saturant, par  $NH_3$ , entre 10 et 15°, une solution alcoolique d'ester (I) (alcool) F 215°.

*Analyse* : Calculé %, C 59,11; H 4,43; N 20,69; trouvé %, C 58,73; H 4,44; N 20,51.

Traité à 0°, en présence de pyridine, par  $POCl_3$  selon (<sup>3</sup>) cet amide donne le nitrile correspondant : [*phényl-5 oxadiazol-(1.3.4) yl-2*] *acéto-nitrile* (X) :  $C_{10}H_7N_3O$ , aiguilles jaunâtres (alcool isobutylique) F 124°.

*Analyse* : Calculé %, C 64,86; H 3,78; N 22,70; trouvé %, C 65,24; H 4,05; N 22,46.

[*Phényl-5 oxadiazol-(1.3.4) yl-2*] *acéthydrazide* (XI) :  $C_{10}H_{10}N_4O_2$ . Il est obtenu en chauffant à reflux, pendant 1 h 30 mn une solution alcoolique d'ester (I) additionné d'hydrate d'hydrazine : Fines aiguilles blanches (méthanol), F 147°.



*Analyse* : Calculé %, C 55,00; H 4,58; N 24,90; trouvé %, C 55,17; H 4,43; N 25,38.

La dégradation du Curtius, effectuée en vue d'obtenir l'aminométhyl oxadiazole correspondant, n'a pas donné de résultats positifs.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) R. QUELET et M. MILCENT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5520.

(<sup>2</sup>) R. STOLLÉ, *Ber. dtsh. chm. Ges.*, 45, 1912, p. 282.

(<sup>3</sup>) R. DELABY, Q. TSATSAS et X. LUSINCHI, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2644.

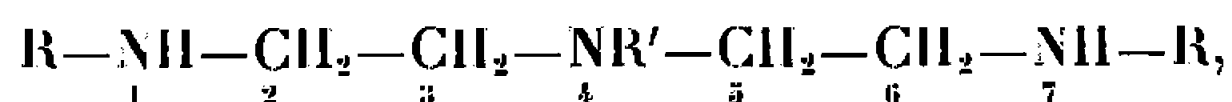
(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés sélectivement N-alkylés de la diéthylènetriamine*. Note (\*) de MM. **GEORGES GELBARD** et **PAUL RUMPF**, présentée par M. Georges Champetier.

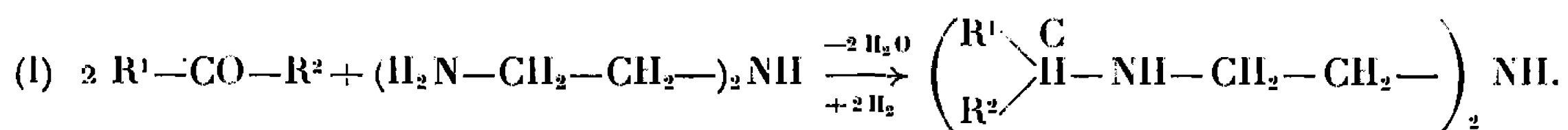
Quelques dérivés dialkylés et trialkylés de la diéthylènetriamine ont été préparés par action d'une bis ( $\beta$ -chloréthyl) amine sur une amine primaire ou par hydrogénéation catalytique des produits de condensation de diverses cétones avec la diéthylènetriamine.

Les composés que nous avons préparés ont pour formule générale :



R étant un groupe alkyle ou aralkyle, R' pouvant être H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.

L'emploi d'un dérivé halogéné pour alkyler l'éthylènediamine fournissant surtout la diamine primaire-tertiaire et non la diamine secondaire-secondaire (<sup>1</sup>), nous avons pensé que cette méthode ne permettrait pas d'obtenir sélectivement les dérivés de la diéthylènetriamine disubstitués en 1, 7, ni les dérivés trisubstitués en 1, 4 et 7 (<sup>2</sup>). Au contraire, en alkylant les diamines par une condensation avec un composé carbonylé, suivie d'une hydrogénéation catalytique, on peut accéder aux diamines N, N' disubstituées [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)]: c'est donc par cette méthode que nous avons entrepris de préparer les dérivés dialkylés en 1, 7 de la diéthylènetriamine :



La dialkylation de cette triamine a lieu effectivement en 1, 7 par suite de la plus grande réactivité des fonctions amine primaire terminales vis-à-vis des composés carbonylés. L'emploi des cétones, moins réactives que les aldéhydes, diminue encore la possibilité de fixation en position centrale (<sup>7</sup>). L'absence de dérivés disubstitués en 1, 4 a pu être établie par une réponse négative au test de Rimini (<sup>8</sup>), caractérisant les amines primaires.

Lorsque la cétone utilisée était volatile, l'alkylation a été menée en un seul temps, par hydrogénéation directe d'un mélange d'amine et de cétone (mode opératoire A). Avec les cétones lourdes, il est possible de chasser l'eau au fur et à mesure de sa formation dans le premier stade de la réaction (1); l'alkylation est faite en deux temps, avec isolement préalable de la diimine dont la purification ne s'avère pas utile (mode opératoire B).



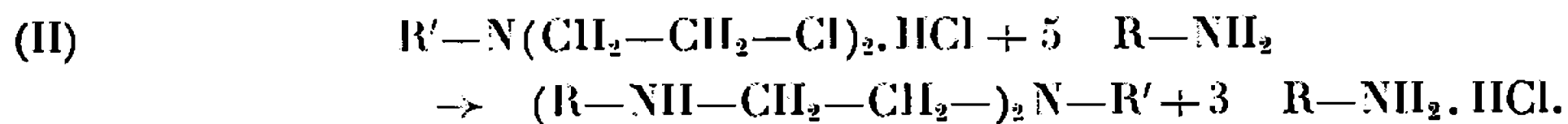
*Dérivés N-alkylés de la diéthylènetriamine*



Nos	R.	R'.	É(mm).	Formule brute.	Méthode.	Rdt (%)	Analyse.					
							C %		H %		N %	
							calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
1.....	2'-propyle	H	117-118 (10)	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub>	A	95	64,11	63,98	13,46	13,41	22,43	22,29
2.....	2'-butyle	H	130-132 (10)	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub>	A	81	66,86	66,81	13,56	13,52	19,51	19,54
3.....	3'-pentyle	H	162-164 (16)	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub>	A	55	69,05	69,09	13,65	13,61	17,27	17,40
4.....	Cyclohexyle	H	144-146 (0,01)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub>	B	82	71,91	71,84	12,36	12,38	15,74	15,93
5.....	Méthyl-2' cyclohexyle	H	162-165 (0,05)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub>	B	65	73,12	73,13	12,62	12,42	14,22	14,40
6.....	2-phényléthyle	H	196-199 (0,15)	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub>	B	52	77,13	77,26	9,38	9,25	13,49	13,52
7.....	{ Phényl-1' 2'-propyle }	H	185-187 (0,02)	C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub>	B	65	77,84	78,17	9,80	9,89	12,38	12,37
8.....	{ Phényl-1' 3'-butyle }	H	226-229 (0,02)	C <sub>24</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub>	B	68	78,41	78,38	10,14	10,10	11,43	11,46
9.....	2'-propyle	Éthyle	112-114 (14)	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub>	C	17	66,86	66,85	13,56	13,47	19,51	19,53
10.....	2'-butyle	»	129-130 (18)	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub>	C	53	69,05	68,82	13,65	13,59	17,27	17,30
11.....	2'-propyle	2''-propyle	123-124 (14)	C <sub>13</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub>	C	20	68,06	68,02	13,63	13,54	18,32	18,35



Les dérivés trialkylés en 1, 4 et 7 ont été préparés par action d'une amine primaire sur une N-alkyl bis ( $\beta$ -chloréthyl) amine (mode opératoire C).



On obtient également la pipérazine disubstituée  $R-N(-C_2H_4-)_2N-R'$ .

Nous avons suivi tout d'abord le mode opératoire décrit par Damiens <sup>(9)</sup> pour la préparation de diamines à partir de  $\beta$ -chloréthylamines et d'un excès d'une solution aqueuse à 30-40 % d'amine; nous avons obtenu essentiellement la pipérazine. Au contraire, si l'on utilise comme solvant l'amine  $R-NH_2$  en très grand excès, les rendements en diéthylènetriamine trialkylée sont nettement meilleurs.

*Mode opératoire A.* — Dans un autoclave à agitation magnétique de 500 cm<sup>3</sup>, on introduit 10,3 g (0,1 mole) de diéthylènetriamine et 0,5 mole de cétone; on ajoute 0,2 g d'oxyde de platine d'Adams et l'on hydrogène sous une pression initiale de 70 kg/cm<sup>2</sup>, à 50°, pendant 8 h.

Après refroidissement, on filtre le contenu de l'autoclave; on évapore l'excès de cétone sous pression réduite et distille la base.

*Mode opératoire B.* — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> contenant 200 cm<sup>3</sup> de benzène, on introduit 10,3 g (0,1 mole) de diéthylènetriamine et 0,25 mole de cétone; on chasse l'eau résultant de la réaction, par distillation azéotrope à l'aide d'un appareil de Dean et Stark. Lorsque 3,6 cm<sup>3</sup> d'eau ont été recueillis, on arrête la distillation et chasse le benzène sous pression réduite dans un évaporateur rotatif, en évitant de chauffer trop fortement et trop longtemps à cause de la grande fragilité des imines <sup>(10)</sup>. On procède ensuite immédiatement à l'hydrogénation en dissolvant le résidu dans 300 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et en opérant comme précédemment.

*Mode opératoire C.* — Les bis ( $\beta$ -chloréthyl) amines  $R'-N(C_2H_4Cl)_2.HCl$  ont été préparées selon Hanby et Rydon <sup>(11)</sup> en traitant une amine primaire  $R'-NH_2$  par l'oxyde d'éthylène et en faisant agir le chlorure de thionyle sur le dialcool aminé ainsi obtenu.

Dans un autoclave à agitation on verse 2 moles de l'amine primaire  $R-NH_2$  et l'on ajoute 0,1 mole de N-alkyl bis ( $\beta$ -chloréthyl) amine, à l'état de chlorhydrate; on chauffe pendant 10 h à 150-180°; après refroidissement, on chasse l'amine en excès, traite le résidu par une solution saturée de carbonate de potassium et extrait au benzène. On sèche la phase benzénique et évapore le solvant. Une distillation fractionnée sous pression réduite fournit d'abord la dialkylpipérazine, puis la diéthylènetriamine substituée.

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(1) W. KERMACK et T. WRIGHT, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1421.

(2) Cette hypothèse vient d'être confirmée par un récent travail de Agnew <sup>(3)</sup>.

(3) N. AGNEW et J. PARRISH, *J. chem. Soc., Org.*, 1966, p. 203.



- (<sup>4</sup>) R. ADAMS, *Organic Reactions*, 4, p. 174, J. Wiley and sons. New York, 1948.  
(<sup>5</sup>) Brevet des États-Unis, n° 2.317.757.  
(<sup>6</sup>) R. SHEPHERD et R. WILKINSON, *J. med. pharm. Chem.*, 5, 1962, p. 823.  
(<sup>7</sup>) Brevet des États-Unis n° 2.957.092; Brevet britannique n° 931.923; Brevet français n° 1.369.885.  
(<sup>8</sup>) A. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, Longmans et Green, Londres, 1951, p. 412.  
(<sup>9</sup>) R. DAMIENS, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 835.  
(<sup>10</sup>) R. TIOLLAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 708.  
(<sup>11</sup>) W. HANBY et H. RYDON, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 513.

(Centre d'Études et de Recherches  
de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S.,  
2, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'aminomercuration. Principe et résultats préliminaires.* Note (\*) de MM. ARMAND LATTES et JEAN-JACQUES PÉRIÉ, présentée par M. Georges Champetier.

La fixation d'une amine primaire ou secondaire sur un carbure éthylénique en présence d'un sel mercurique, conduit au composé d'addition amino-mercurique. Par hydrogénolyse ou traitement par le brome, on obtient soit le produit d'alcoylation de l'amine de départ, soit l'amine  $\beta$ -bromée.

Afin de préparer différents composés à fonction azotée (amines, amines  $\beta$ -bromées, amines vinyliques, amino-alcools, etc.) nous avons tenté la fixation directe d'une amine sur une oléfine suivant la réaction :

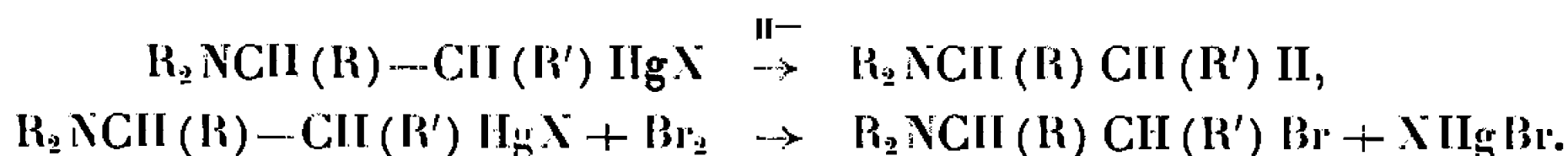


ceci par analogie avec l'addition connue d'oxymercuration :



Cette dernière réaction particulièrement étudiée par Kreevoy [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], Wright [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)], Ichikawa (<sup>7</sup>) et Chaudhuri (<sup>6</sup>) a été étendue à d'autres sels métalliques, en particulier les sels de l'étain (<sup>8</sup>).

La réaction (1) conduit aux résultats escomptés et après, soit hydrogénolyse de la liaison C—Hg de l'aminomercurique intermédiaire, soit clivage de cette liaison par le brome, on obtient respectivement l'amine N-alcoylée et l'amine  $\beta$ -bromée suivant les équations :

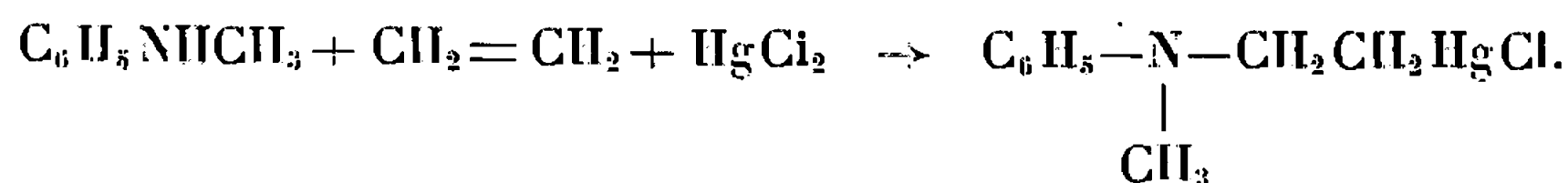


Nous n'avons relevé que deux réactions de ce type dans la littérature : l'une (<sup>9</sup>) relative à la préparation d'un organomercurique de la pipéridine dans le but de comparer sa stabilité thermique à celle des produits d'oxymercuration, l'autre (<sup>10</sup>) permettant de synthétiser un organomercurique de l'aniline en vue d'études pharmacodynamiques.

Comme l'indiquent les réactions précédentes, le sel mercurique n'agit pas par ses propriétés catalytiques, mais se fixe sur la double liaison, par liaison C—Hg de type  $\sigma$ , conduisant à un organomercurique stable.

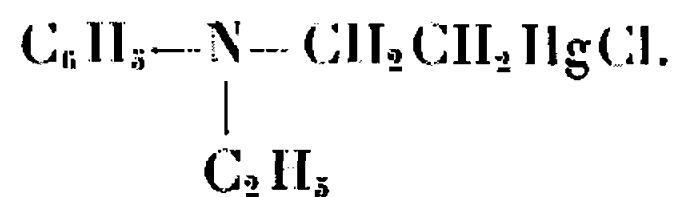
Cette réaction, que nous avons appelée « aminomercuration », a été réalisée avec des amines aromatiques primaires et secondaires ainsi que des amines cyclaniques.

a. *Amines secondaires.* — Avec la méthyl-aniline et l'éthylène, on obtient :





L'éthyl-aniline donnant de même :



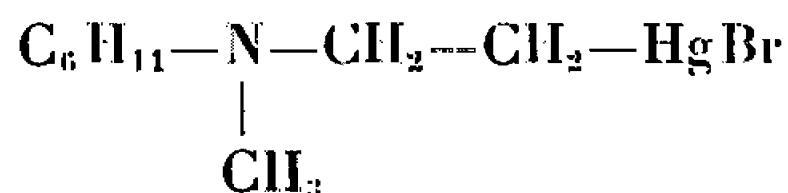
Les rendements de ces fixations mesurés par rapport à l'éthylène absorbé sont respectivement de 62 et 65 %.

L'hydrogénolyse de la liaison C—Hg, soit par l'amalgame de sodium (Rdt 30 %), soit par l'hydrure de lithium aluminium à  $-70^\circ$  (Rdt 45 %, régénération de l'amine de départ à température ambiante), conduit respectivement à la méthyléthyl aniline et à la diéthylaniline.

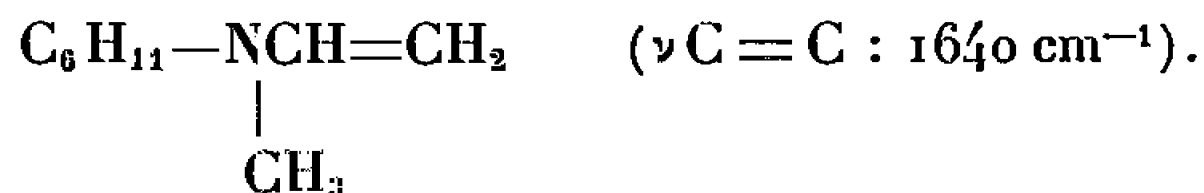
De même avec la N-méthyl cyclohexylamine traitée par l'éthylène, on obtient l'organomercurique  $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$  (A) qui, par réduction,

conduit à l'amine  $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ . Après transformation du

produit (A) en dérivé bromé :



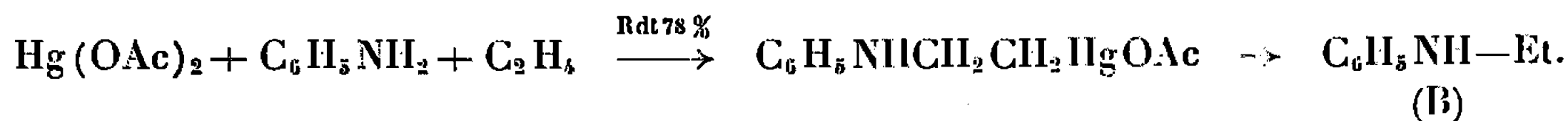
par une méthode déjà décrite (<sup>11</sup>), on obtient par clivage par le brome l'amine  $\beta$ -bromée, qui par passage au sel de pipérazinium, conduit à l'amine vinylique



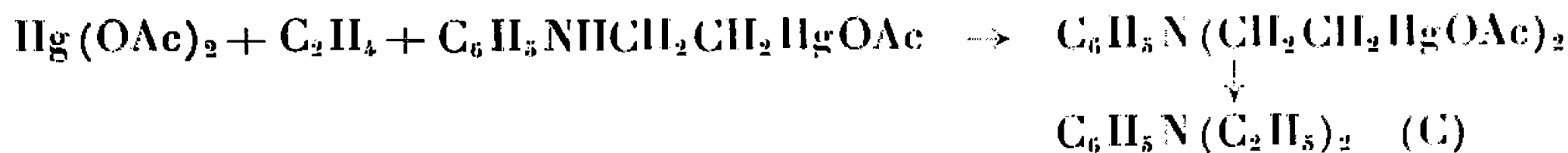
*b. Amines primaires.* — Les essais avec les amines primaires conduisent également à des résultats satisfaisants : avec l'aniline, par exemple :



Si l'acétate mercurique est employé à la place du chlorure, on obtient un mélange de produits de mono et de dialcoylation :



L'organomercurique formé réagissant aussi suivant :



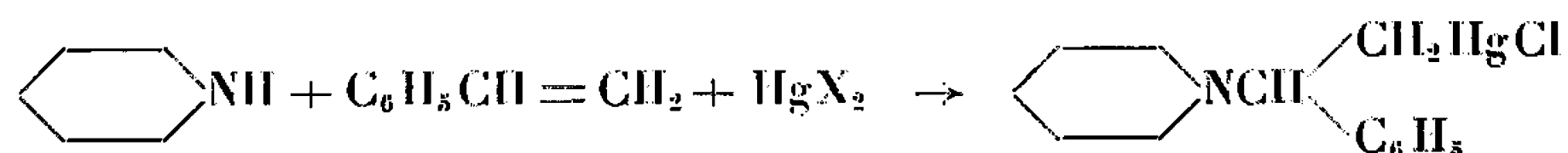
conduisant à un mélange de 60 % de (B) et de 40 % de (C).

Tous ces produits ont été séparés par chromatographie gazeuse préparative, et identifiés par leurs constantes physiques, ou par spectre infrarouge par comparaison à des échantillons commerciaux.

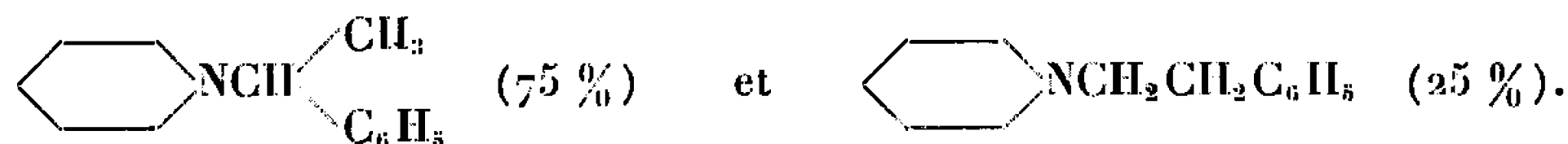


La réaction se fait en mettant en contact un mélange d'amine et de sel mercurique avec un hydrocarbure éthylénique dont l'absorption est mesurée par variation de volume d'un gazomètre à pression régulée. Le solvant employé est, soit l'amine elle-même, soit le T. H. F.; la réaction a lieu à la température ambiante, la pression de l'éthylénique étant de 4 cm de mercure.

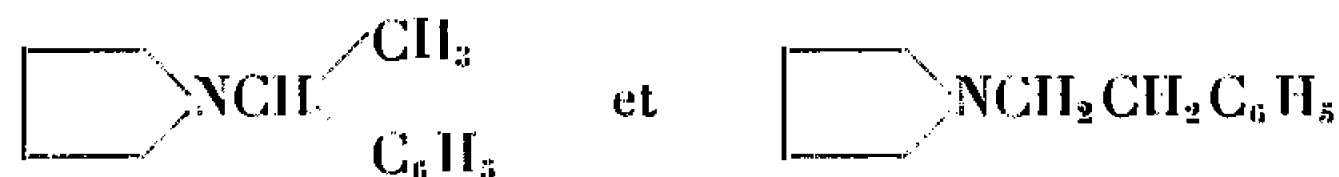
*c. Oléfines liquides.* — La réaction a également lieu avec des oléfines liquides : le styrène, par exemple, condensé avec la pipéridine :



qui, par réduction par  $\text{AlLiH}_4$ , conduit au mélange d'amines :



De même avec la pyrrolidine, on obtient le mélange des deux amines



produits séparés par C. P. V. et identifiés par R. M. N.

Nous constatons ci-dessus que dans le cas d'oléfines dissymétriques, on obtient les deux amines N-alcoylées. Ceci pose un problème du point de vue du mécanisme de la réaction, la formation des deux amines isomères pouvant s'expliquer :

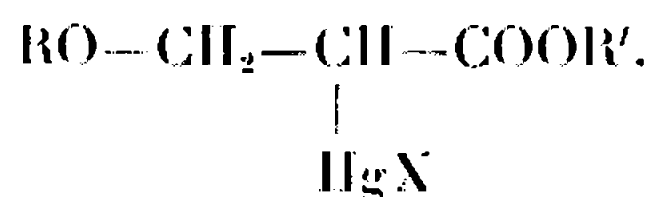
— soit par la formation des deux produits d'addition aminomercuriques, correspondant aux deux possibilités d'addition sur la double liaison dissymétrique;

— soit par une transposition au stade de l'hydrogénolyse, par formation d'un ion aziridinium.

Nous avons préalablement cherché s'il y avait une analogie avec la réaction d'oxymercuration dont le mécanisme est établi (<sup>1</sup>).

Nous avons pu vérifier que le produit d'oxymercuration d'oléfine du type  $\text{RCH}=\overset{\delta\oplus}{\text{CH}}_2$  a la structure  $\text{RCH}-\underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}_2}\text{HgX}$ , tandis que celui du

composé dérivant d'oléfine polarisée suivant la forme  $\text{RCH}=\overset{\delta\ominus}{\text{CH}}_2$ , par exemple :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}'$ , a la structure :



Pour cela nous avons synthétisé par oxymercuration le produit bromé  $\text{RO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{COOR}'$  que nous avons hydrogéné quantitativement



sur catalyseur Pd/C, obtenant de façon non ambiguë le composé  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}'$ .

Ceci montre bien, d'une part que la structure de l'oxymercure dépend de la polarisation de la double liaison confirmant le mécanisme ionique établi, et d'autre part, qu'il ne se forme qu'un seul produit d'addition.

Le mécanisme de la réaction d'aminomercuration semble donc moins simple que celui de l'oxymercuration. La généralisation de cette nouvelle méthode d'alcoylation d'amines, très intéressante d'un point de vue pratique, doit nous permettre de le préciser. En parallèle avec ces synthèses, l'étude de la stéréochimie de l'addition est également en voie de réalisation.

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(<sup>1</sup>) M. KREEVOY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2431.

(<sup>2</sup>) M. KREEVOY et F. KOWITT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 739.

(<sup>3</sup>) L. SCHALEGER et M. KREEVOY, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3421.

(<sup>4</sup>) G. WRIGHT, *Chem. Canada*, 149, 1950, p. 29.

(<sup>5</sup>) A. BROOK et G. WRIGHT, *Canad. J. Chem.*, 29, 1951, p. 308.

(<sup>6</sup>) A. CHAUDHURI et M. DAS, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1981.

(<sup>7</sup>) K. ICHIKAWA et K. NISHIMURA, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1593.

(<sup>8</sup>) A. LEUSINK et J. G. NOLTES, *Tetrahedron Lett.*, 3, 1966, p. 335.

(<sup>9</sup>) P. FREIDLIAN et R. KOCHETKOVA, *Bull. Acad. Sc. U. S. S. R., Classe Chem. Sc.*, 1945, p. 128.

(<sup>10</sup>) G. SACHS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 733.

(<sup>11</sup>) H. CARTER et H. WEST, *Org. Synthèses*, 20, 1940, p. 81.

(Laboratoire de Pétrochimie,  
Nouvelle Faculté des Sciences  
et Département de Chimie, Institut National des Sciences appliquées,  
avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétones  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dispiranniques*. Note (\*)  
de MM. JEAN BRUGIDOU et HENRI CHRISTOL, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse de ces composés a été réalisée par dialkylation des  $\alpha$ -spiro-cétones 1 *a*, *b*, 2 *a*, *b* par les dibromoalcanes en présence de triéthylcarbinolate de potassium dans le xylène de même que par condensation diénique à partir des bases de Mannich correspondantes. Les dispirocétones 3 *a* et 4 *a* sont aussi obtenues directement par tétraalkylation de la cyclohexanone. Par contre, les  $\alpha$ -spirocycloheptanones 1 *c* et 2 *c* trop peu éno lisables, ne permettent pas d'atteindre les composés dispiranniques.

Nous avons pensé adapter à la synthèse de cétones  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dispiranniques les réactions permettant d'atteindre les  $\alpha$ -spirocétones à partir des cyclanones : dialkylation par les  $\alpha$ ,  $\omega$ -dibromoalcanes et condensation diénique sur les bases de Mannich (1).

La dispiro-[4.1.4.3] tétradécanone-6, 3 *a*, peut être préparée à partir de la spirocétone 1 *a* par action du dibromo-1.4 butane en présence d'un alcool tertiaire. Toutefois, la cétone 1 *a* étant beaucoup moins éno lisable que la cyclohexanone, il est nécessaire, pour former en  $\alpha'$  le second cycle spirannique, d'opérer à température plus élevée que pour passer de la cyclohexanone à la spiro-[4.5] décanone-6 [cf. (1)].

Pour cela, on réalise la dialkylation en présence de triéthylcarbinolate de potassium dans le xylène et l'on maintient le mélange réactionnel 24 h à 140° pour obtenir un rendement de 55 % en dispirocétone 3 *a*,  $E_{20}$  160°, F 39° (alcool-eau) (calculé %, C 81,50; H 10,75; trouvé %, C 81,80; H 10,60), infrarouge : C=O 1693 cm<sup>-1</sup>, oxime F 104°. La cétone 3 *a* a encore été obtenue directement à partir de la cyclohexanone par tétraalkylation dans les mêmes conditions.

C'est selon cette technique, à partir de la cyclohexanone et du dibromo-1.5 pentane que nous avons préparé la dispiro-[5.1.5.3] hexadécanone-7, 4 *a*, déjà connue (2), Rdt 60 %,  $E_{0.1}$  110°, F 78° (méthanol) (calculé %, C 81,99; H 11,18; O 6,83; trouvé %, C 81,74; H 10,92; O 6,88), infrarouge : C=O 1690 cm<sup>-1</sup>. La cétone 4 *a* portant des cycles en C<sub>6</sub> en  $\alpha$  et  $\alpha'$  peut aussi être formée par synthèse diénique. L'action du formol et de la morpholine à 170-180° sur la spiro-[5.5] undécanone-7, 2 *a*, donne la base de Mannich 5 *a*, Rdt 80 %, F 61° (éther de pétrole) (calculé %, N 5,28; trouvé %, N 5,00), picrate F 147° (alcool-eau). Par chauffage 7 h à 160° en tube scellé avec une solution toluénique de butadiène, la base conduit à la dispiro-[5.1.5.3] hexadécène-2 one-7, 6 *a*, Rdt 55 %, F 57°, infrarouge : C=O 1695 cm<sup>-1</sup>. Par hydrogénation sous 20 kg, en présence de nickel Raney, on obtient quantitativement la cétone saturée 4 *a*.

Les méthodes que nous préconisons permettent de synthétiser aussi bien les cétones portant en  $\alpha$  et  $\alpha'$  des cycles différents. Ainsi, la dispiro-[4.1.5.3] tétradécanone-6, 7 *a*, a été obtenue par trois voies :

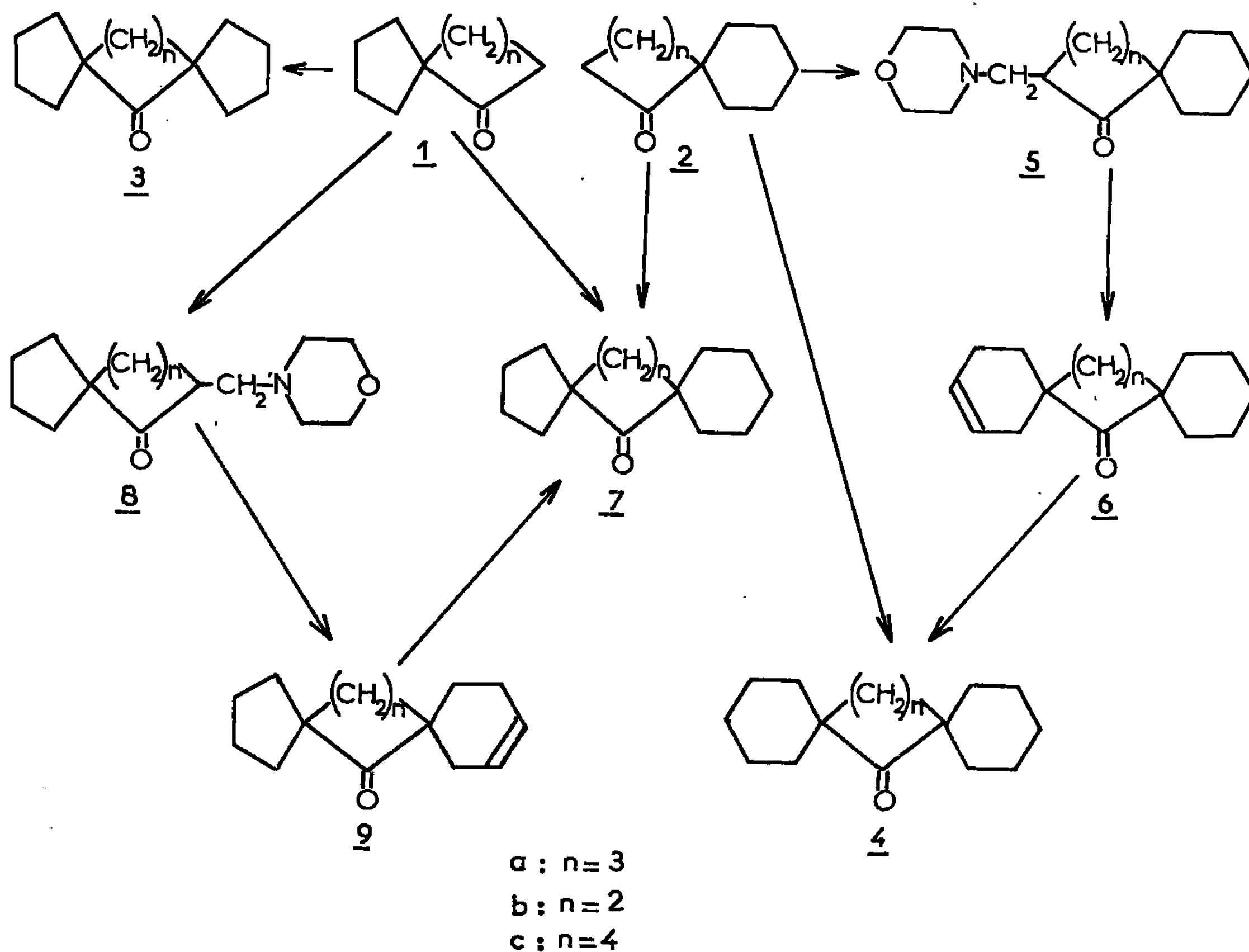
— dialkylation de 1 *a* par le dibromo-1.5 pentane, Rdt 60 %;



— dialkylation de 2 *a* par le dibromo-1.4 butane, Rdt 55 %;

— condensation du butadiène avec la base de Mannich 8 *a*.

[Picrate F 137-138° (alcool-pentane)] donnant la dispirocétone éthylénique 9 *a*, Rdt 70 %,  $\bar{E}_{1.4}$  145° (calculé %, C 82,51; H 10,16; trouvé %, C 82,52; H 10,17), infrarouge : C=O 1695  $\text{cm}^{-1}$ . On passe ensuite par hydrogénation à la cétone saturée 7 *a* dont les caractéristiques sont les suivantes :  $\bar{E}_{1.4}$  152°, F 29-30° (méthanol-eau) (calculé %, C 81,76; H 10,98; trouvé %, C 81,99, 82,02; H 10,73, 10,78), infrarouge : C=O 1693  $\text{cm}^{-1}$ ; oxime F 132°.



Les réactions précédentes ont aussi été appliquées aux composés dont la fonction cétone est portée par un cycle cyclopentanique, mais il faut remarquer qu'alors la synthèse directe par tétraalkylation n'est pas possible; en effet, la cyclopentanone ne réagit pas avec les dibromoalcanes en présence d'alcoolate tertiaire car elle se condense en cyclopentylidène-2 cyclopentanone.

Par contre, les monospirocétones 1 *b* et 2 *b*, plus énolisables que leurs homologues 1 *a* et 2 *a* se prêtent mieux à l'alkylation et à la formation de bases de Mannich. On obtient donc la dispiro-[4.1.4.2] tridécanone-6, 3 *b*, par action sur la cétone 1 *b*, 24 h à 140°, du dibromo-1.4 butane en présence de triéthylcarbinolate de potassium dans le xylène, Rdt 75 %,  $\bar{E}_{2.0}$  130° (calculé %, C 81,20; H 10,48; trouvé %, C 81,05; H 10,38),



infrarouge :  $\text{C}=\text{O}$   $1726\text{ cm}^{-1}$ ; oxime F  $148^{\circ}$ . De même, en utilisant le dibromo-1.5 pentane sur la spirocétone 2 *b*, on prépare la dispiro-[5.1.5.2] pentadécane-7, 4 *b*, Rdt 80 %, F  $68^{\circ}$  (alcool-eau) (calculé %, C 81,76; H 10,98; trouvé %, C 81,90; H 10,78), infrarouge :  $\text{C}=\text{O}$   $1724\text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier composé s'obtient aussi par hydrogénation ménagée de la cétone 6 *b* [ $\text{E}_1$ ,  $160^{\circ}$ , F  $42^{\circ}$  (alcool-eau), infrarouge :  $\text{C}=\text{O}$   $1729\text{ cm}^{-1}$ ] provenant (Rdt 75 %) de la condensation entre le butadiène et la base de Mannich 5 *b*, F  $54^{\circ}$ , picrate F  $109^{\circ}$  (alcool).

Enfin, la dispiro-[4.1.5.2] tétradécane-6, 7 *b*, a été préparée par les deux méthodes : dialkylation de 1 *b* (Rdt 80 %) et à partir de la base 8 *b* donnant, par condensation diénique, la dispirocétone éthylénique 9 *b* [Rdt 75 %,  $\text{E}_1$   $110^{\circ}$ , infrarouge :  $\text{C}=\text{O}$   $1729\text{ cm}^{-1}$ ] qu'on hydrogène catalytiquement en 7 *b*,  $\text{E}_{0,7}$   $115^{\circ}$ , F  $35^{\circ}$  (alcool-eau) (calculé %, C 81,50; H 10,75; trouvé %, C 81,40, 81,30; H 10,80, 10,60), infrarouge :  $\text{C}=\text{O}$   $1726\text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons tenté sans succès de reproduire les précédentes réactions à partir de la cycloheptanone et des spirocétones 1 *c* et 2 *c*. La cycloheptanone, moins énolisable que la cyclohexanone, se prête difficilement à la dialkylation. En remplaçant le tertio-butylate de potassium dans le benzène [*cf.* (1)] par le triéthylcarbinolate de potassium dans le xylène, on améliore le rendement de la dialkylation qui passe de 25 à 50 % pour l'obtention de 1 *c*, mais on n'isole pas de dérivé dispirannique. Les spirocétones 1 *c* et 2 *c*, elles-mêmes beaucoup moins énolisables que la cycloheptanone, n'ont pu être dialkylées, même en employant le méthyl-1 cyclohexanolate de potassium dans la tétraline 25 h à  $180^{\circ}$ . Cette difficulté d'énolisation rend compte aussi de l'échec enregistré au cours des essais de préparation des bases de Mannich 5 *c* et 8 *c*.

La réactivité des spirocétones est donc analogue à celle des cyclanones correspondantes; la vitesse d'énolisation diminue dans l'ordre : cyclopentanones 1 *b* et 2 *b*, cyclohexanones 1 *a* et 2 *a*, cycloheptanones 1 *c* et 2 *c*.

On notera aussi la constance du déplacement de la bande carbonyle en infrarouge en fonction des substitutions en  $\alpha$  et  $\alpha'$ . L'introduction de deux cycles en  $\alpha$  et  $\alpha'$  sur la cyclopentanone ( $\text{C}=\text{O}$   $1750\text{ cm}^{-1}$ ) provoque un abaissement de la fréquence de  $24\text{ cm}^{-1}$  en moyenne (*cf.* 3 *b*, 4 *b*, 6 *b*, 7 *b* et 9 *b*). On retrouve la même valeur de déplacement lorsqu'on compare la cyclohexanone ( $\text{C}=\text{O}$   $1717\text{ cm}^{-1}$ ) aux dispirocétones 3 *a*, 4 *a*, 6 *a*, 7 *a* et 9 *a*.

(\*) Séance du 2 mai 1966.

(1) M. MOUSSERON, R. JACQUIER et H. CHRISTOL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1805; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 346.

(2) H. A. P. DE JONGH et H. WYNBERG, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2553.



1966 — Série C C. R. A. S. Paris, t. 262 (1<sup>er</sup> juin 1966).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Régression du cycle perhydrindanique*. Note (\*) de MM. ROBERT GRANGER, PIERRE F. G. NAU, JEAN-PIERRE GIRARD et JOSEPH BOUSSINESQ, présentée par M. Max Mousseron.

L'étude de la régression des noyaux *cis* et *trans*-perhydrindaniques a été effectuée comparativement en appliquant la réaction de transposition de Faworsky (1) aux chloro-4 *cis*-perhydrindanone-5 et chloro-6 *trans*-perhydrindanone-5.

Si les régressions de cycle ont été fréquemment observées dans les molécules polycycliques, aucun cas n'a été signalé pour le noyau de l'hydrindane.

Pour cette étude, nous avons fait appel à la réaction de Faworsky qui doit conduire aux acides de la série bicyclo-(3.3.0) octanique déjà préparés par nous (2). Les cétones qui nous ont paru répondre le mieux à cette étude sont les perhydrindanones-5; en effet dans les perhydrindanones-4, la disposition des noyaux accolés risque d'être compromise par l'énolisation.

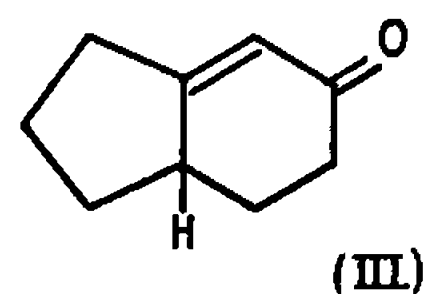
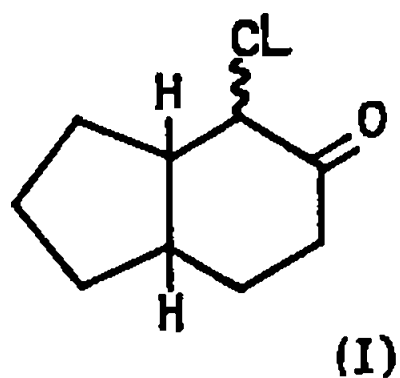
Nous indiquerons tout d'abord le mode de formation des chloro-4 *cis*-perhydrindanone-5 et chloro-6 *trans*-perhydrindanone-5. Nous examinerons ensuite l'action des agents nucléophiles sur ces chlorocétones.

1. OBTENTION DES CHLOROPERHYDRINDANONES-5. — Les perhydrindanones-5 se laissent difficilement chlorer; parmi les techniques classiques d'halogénéation, celle de Detœuf (3) est la plus intéressante puisqu'elle conduit à 47 % de chlorocétone en série *cis* et à 40 % en série *trans*. Il se forme peu de dérivés polychlorés.

La chloro-4 *cis*-perhydrindanone-5 (I) est liquide ( $E_b$  90-100°;  $d_{20}^4$  1,1120;  $n_D^{20}$  1,5002).

La chloro-6 *trans*-perhydrindanone-5 (II) est solide (F 50°;  $E_b$  97°).

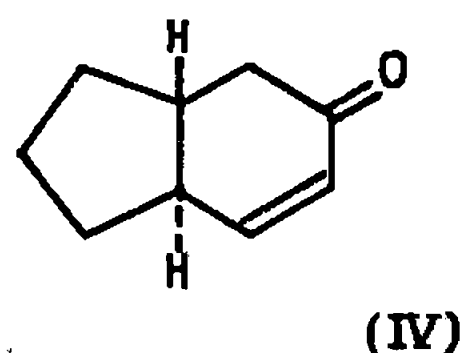
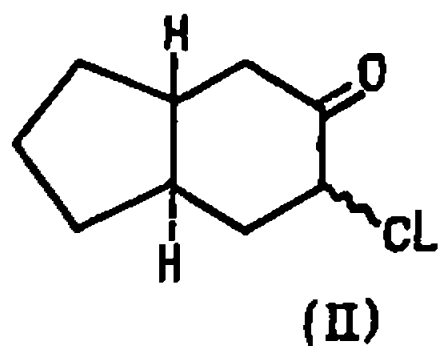
2. DÉTERMINATION DE LA POSITION DU CHLORE. — 1° *Chloro-4 cis-perhydrindanone-5*. — La déhydrohalogénéation par la dinitro-2.4 phénylhydrazine en solution acétique donne sans transposition (4) la dinitro-2.4 phénylhydrazone (F 200-201°;  $\lambda_{max}$  = 386 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,46) de la *cis*-tétrahydro-5.6.7.8 indanone-5 (III) identique à celle décrite par Prelog et Zimmermann (5). L'halogénéation se fait donc en 4.



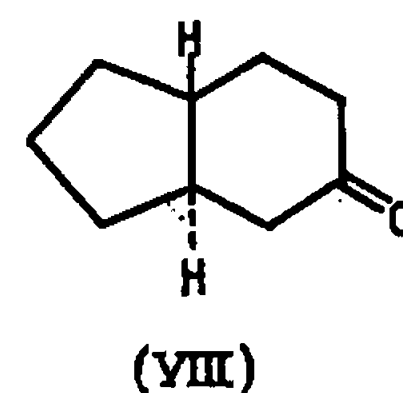
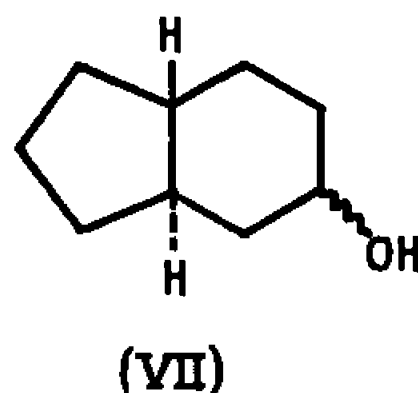
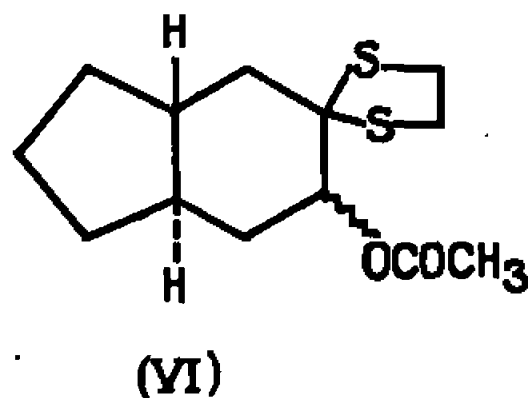
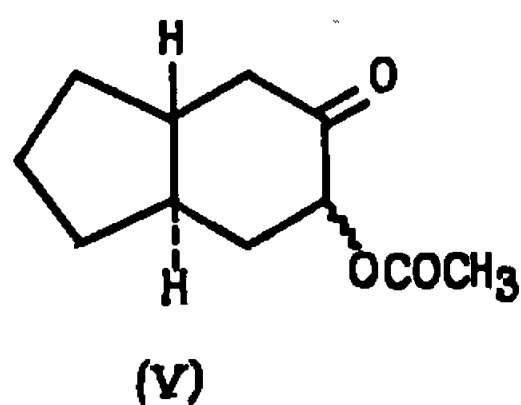
2° *Chloro-6 trans-perhydrindanone-5*. — Appliquée à la chloro-6 *trans*-perhydrindanone-5 (II) la méthode précédente conduit à la dinitro-2.4



phénylhydrazone ( $F\ 267^{\circ}$ ;  $\lambda_{\max} = 380\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,45$ ) de la *trans*-tétrahydro-4.5.8.9 indanone-5 (IV).



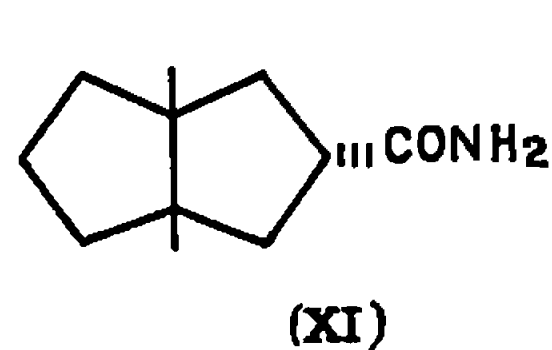
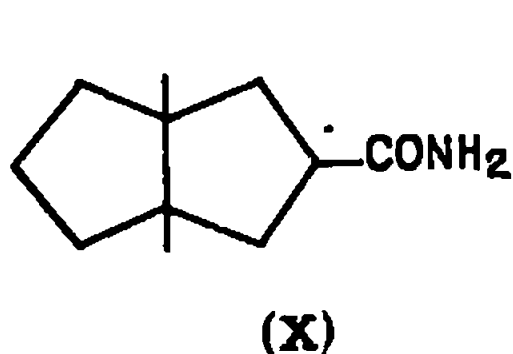
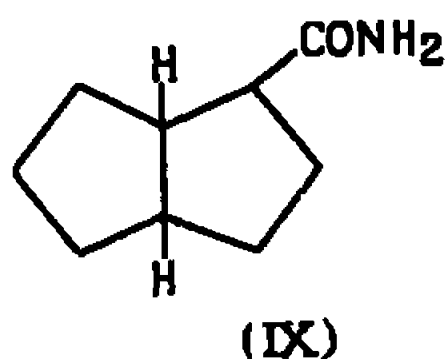
La position du chlore en 6 a été confirmée de la manière suivante : l'acétoxy-6 *trans*-perhydrindanone-5 (V) ( $F\ 52^{\circ}$ ; DNP  $F\ 144^{\circ}$ ), résultant de l'action de l'acétate de sodium à 5 % sur la chloro-6 *trans*-perhydrindanone-5 (II), est condensée avec l'éthanedithiol-1.2. L'hydrogénolyse par le nickel de Raney du dérivé (VI), suivie de l'hydrolyse de l'ester acétique conduisent au *trans*-perhydrindanol-5 (VII) oxydé par le N-bromosuccinimide en *trans*-perhydrindanone-5 (VIII) (DNP  $F\ 183^{\circ}$ ).



L'halogénéation est donc différente de celle observée en série décalinique (<sup>6</sup>).

3. ACTION DES RÉACTIFS BASIQUES SUR LES CHLOROPERHYDRINDANONES. — La régression du cycle perhydrindanique a été effectuée par application de la réaction de Favorsky aux chlorocétones.

1<sup>o</sup> Chloro-4 *cis*-perhydrindanone-5. — a. Structure des produits de *trans*-position. — L'action du méthoxyde de sodium à 5 % sur la chlorocétone (I) donne naissance après saponification des esters méthyliques formés à un mélange d'acides *cis*-bicyclo-[3.3.0] octanecarboxyliques (Rdt 78 %) caractérisés par leurs amides : (IX) *cis-trans*-2 (amide  $F\ 180^{\circ}$ ), (X) *cis-trans*-3 (amide  $F\ 136^{\circ}$ ), (XI) *cis-cis*-3 (amide  $F\ 153^{\circ}$ ).



Le même réactif agissant sur la chlorocyclohexanone ne donne que 50 % d'acide cyclopentanecarboxylique (<sup>7</sup>).

L'action de la potasse solide en milieu étheré anhydre, de la soude aqueuse à 30 %, du carbonate de potassium, enfin du phénoxyde de sodium condui-



sent respectivement à un rendement de 40, 22, 18 et 7 % en acides de régression. Les pourcentages ne sont que de 15, 9 et 0 % pour la cyclohexanone.

*b. Structure des produits avec rétention de cycle.* — Dans la déshalogénéation de (I) par les différents réactifs alcalins déjà cités, les composés suivants ont pu être identifiés :

— la *cis*-perhydrindanone-5 isolée et caractérisée par sa DNP, F 171°, apparaît en faible quantité dans l'action du méthoxyde de sodium, de la potasse solide, de la soude aqueuse et du carbonate de potassium; en quantité importante dans le cas du phénoxyde de sodium (50 %);

— l'hydroxy-4 *cis*-perhydrindanone-5 (F 80-82°; É<sub>2</sub> 110°) provenant d'une réaction de substitution normale est isolée dans l'action de la potasse solide, de la soude aqueuse et du carbonate de potassium;

— la phénoxy-4 *cis*-perhydrindanone-5 (F 117°; Rdt 31 %; DNP F 190°) est obtenue dans l'action du phénoxyde de sodium.

2° *Chloro-6 trans-perhydrindanone-5.* — On n'observe pas la formation de produits de transposition avec cette chlorocétone (II), le passage à l'édifice *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanique plus tendu étant nettement défavorisé.

Cependant l'action du méthoxyde de sodium permet de caractériser, par réaction de substitution normale, la méthoxy-6 *trans*-perhydrindanone-5 (DNP F 167-168°). Il se forme également la *trans*-tétrahydro-4.5.8.9 indanone-5 par une réaction de β-élimination. Notons qu'un résultat analogue est obtenu dans l'action de l'acétate de sodium.

Cette étude comparative montre principalement que la réaction de transposition, plus importante en série *cis*-perhydrindanique qu'en série cyclohexanique, est inexistante en série *trans*-perhydrindanique.

La réaction de substitution, sensible à l'encombrement stérique, est gênée en série *cis*-perhydrindanique. La β-élimination consécutive à une attaque nucléophile n'a lieu que pour la série *trans*-perhydrindanique.

La chaîne pentagonale agissant par effet stérique et de tension permet d'expliquer ces résultats.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) A. FAWORSKY et V. BOJOVSKY, *J. Soc. chim. Russe*, 46, 1914, p. 1409.

(<sup>2</sup>) R. GRANGER, P. F. G. NAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1441; 1959, p. 1807.

(<sup>3</sup>) A. DETOEUF, *Thèse Sciences*, Paris, 1920.

(<sup>4</sup>) W. R. MATTOX et E. C. KENDALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 882.

(<sup>5</sup>) V. PRELOG et M. ZIMMERMANN, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 2360.

(<sup>6</sup>) E. LEHMANN et B. KRÄTSCHELL, *Ber.*, 67, 1934, p. 1867.

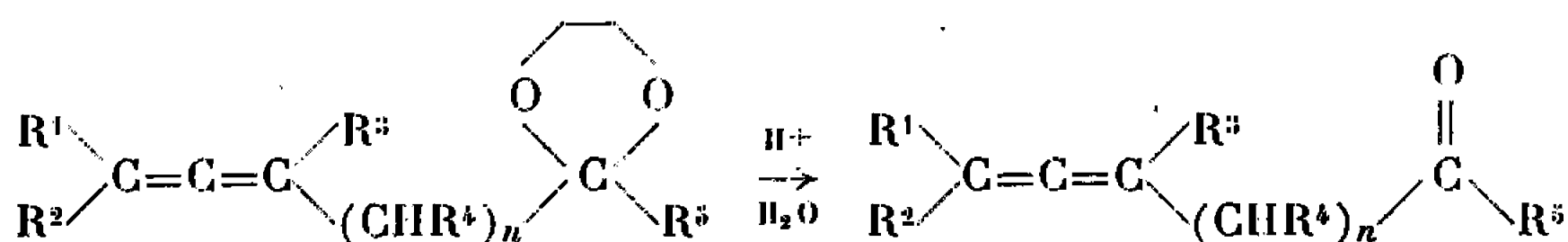
(<sup>7</sup>) M. MOUSSERON, J. JULLIEN et Y. JOLCHINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 757.



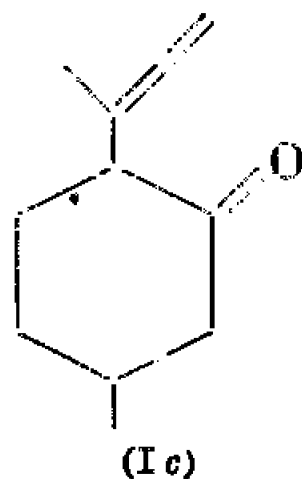
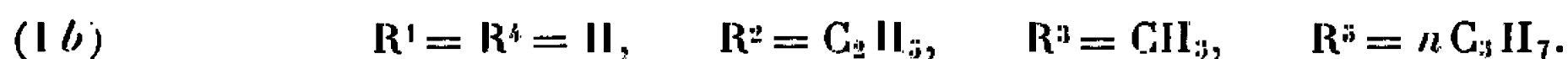
CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de cétones  $\beta$  et  $\gamma$ -alléniques.* Note (\*) de MM. MARCEL BERTRAND et MAURICE SANTELLI, transmise par M. Max Mousseron.

L'hydrolyse d'acétals  $\beta$  et  $\gamma$ -alléniques a conduit à des cétones  $\beta$  et  $\gamma$ -alléniques. Leurs propriétés physiques et leurs données spectroscopiques sont décrites.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit le mode d'obtention d'acétals  $\beta$  et  $\gamma$ -alléniques. L'hydrolyse de ces acétals dans des conditions ménagées nous a conduits aux cétones  $\beta$  et  $\gamma$ -alléniques correspondantes.



pour  $n = 1$  et avec



pour  $n = 2$  et avec



L'hydrolyse est obtenue en abandonnant à température ambiante pendant 24 h, une solution de 30 g d'acétal allénique dans 650 cm<sup>3</sup> de dioxanne contenant 75 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique N. Après addition d'eau et extraction au pentane, la phase organique est lavée jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de magnésium. La cétone allénique est isolée par distillation, les rendements sont de l'ordre de 80 %. Les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Cétone allénique.	É (°C/mm Hg).	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$t$ (°C).	R. M.	
					exp.	calc.
(I a) . . . . .	43/10	1,460 0	0,876 4	24	34,376	33,603
(I b) . . . . .	40/0,2	1,464 2	0,854 3	20	53,628	52,075
(I c) . . . . .	56/0,7	1,494 7	0,943 8	24	50,647	49,875
(I d) . . . . .	42/2	1,467 1	0,867 0	25	44,173	42,839



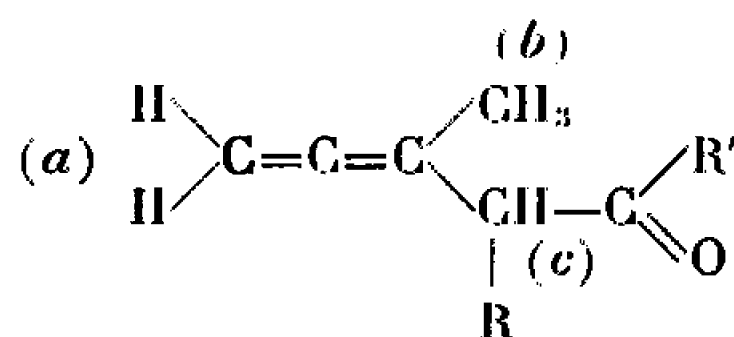
Les données spectroscopiques relatives à l'infrarouge et à l'ultraviolet sont notées dans le tableau ci-après :

Cétone allénique.	Infrarouge.			Ultraviolet.			
				Alcool.		Hexane.	
	$\nu_{as}$ ( $\text{>C=C=C<}$ )	$\nu$ ( $\text{>C=O}$ )	$\bar{\nu}$ ( $\text{=C<H}$ )	$\lambda_{\max 1}$ ( $m\mu$ )	$\epsilon_{\max 1}$	$\lambda_{\max 1}$ ( $m\mu$ )	$\epsilon_{\max 1}$
(I a).....	1959 F	$\left\{ \begin{array}{l} 1719 \\ 1712 \text{ F} \end{array} \right\}$	851 FF	$\left\{ \begin{array}{l} 212 (*) \\ 285 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1200 \\ 150 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 197 (*) \\ 290 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4500 \\ 125 \end{array} \right\}$
(I b).....	1969 f	1715 F	—	$\left\{ \begin{array}{l} 216 (*) \\ 289 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1500 \\ 230 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 210 (*) \\ 288 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2500 \\ 200 \end{array} \right\}$
(I c).....	1961 F	1712 F	850 FF	$\left\{ \begin{array}{l} 217 (*) \\ 290 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1200 \\ 260 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 204 (*) \\ 290 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2100 \\ 190 \end{array} \right\}$
(I d).....	1969 f	1718 F	—	$\left\{ \begin{array}{l} 215 (*) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1300 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 210 (*) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1700 \end{array} \right\}$

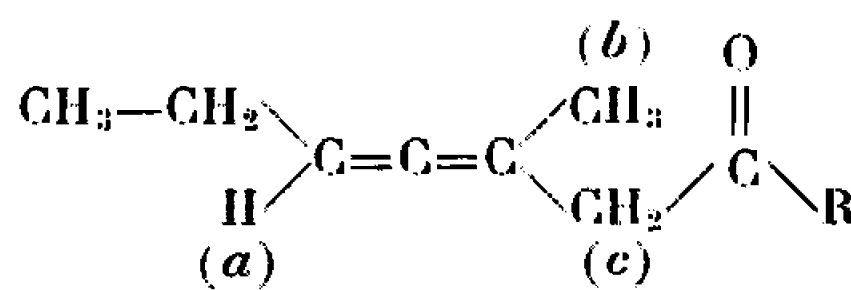
(\*) Ces maximums d'absorption présentent une structure fine.

L'étude des spectres montre l'absence de produits diéniques conjugués : on ne note en infrarouge aucune bande dans la région 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  et en ultraviolet aucune absorption dans l'intervalle 230-260  $m\mu$ .

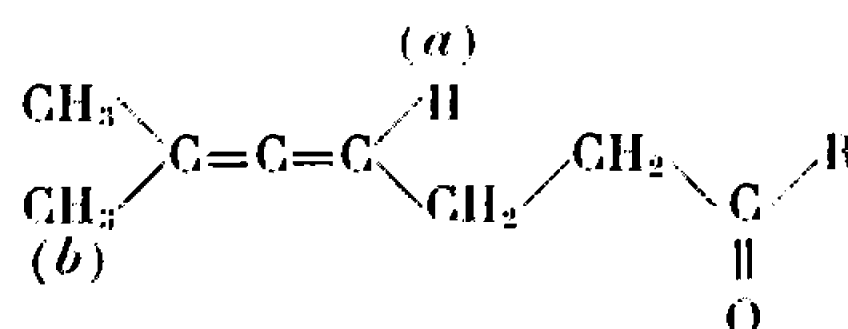
Les résultats de l'étude des spectres de R. M. N. sont rassemblés dans les tableaux suivants :



Cétone allénique.	$\delta(a)$ .	$\delta(b)$ .	$\delta(c)$ .	$J_{ab}$ .	$J_{ac}$ .
(I a) (R = H).....	4,65	1,69	2,97	3,2	2,5
(I c) (R = —CH <sub>2</sub> —) R' = (—CH <sub>2</sub> —).....	4,60	1,65	—	3,12	1,16



(I b)



(I d)

Cétone allénique.	$\delta(a)$ .	$\delta(b)$ .	$\delta(c)$ .	$J_{ab}$ .	$J_{ac}$ .
(I b) (R = $n\text{C}_3\text{H}_7$ ).....	5,16	1,66	2,96	2,90	2,2
(I d) (R = CH <sub>3</sub> ).....	4,96	1,65	—	2,90	—

Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés dans  $\text{CCl}_4$  avec un spectromètre Varian A 60, le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne, les glissements chimiques sont donnés en  $\delta$  ( $10^{-6}$ ) ( $\text{SiMe}_4$  :  $\delta = 0$ ), les constantes de couplage en J (c/s).

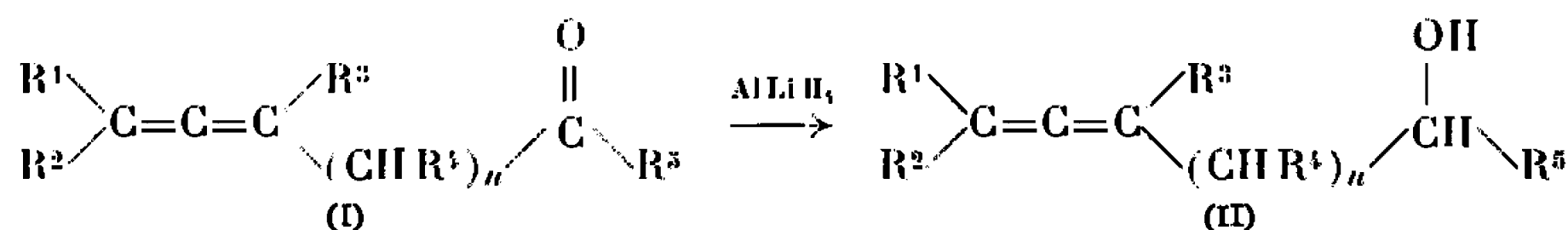
Les dérivés cristallisés de ces cétones (dinitro-2.4 phénylhydrazone : DNPH; semicarbazone : SC) conservent l'enchaînement allénique (en



infrarouge on note une absorption à 1960-1970  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de  $\nu_{as} \text{ } \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown$ , leurs propriétés physiques sont les suivantes :

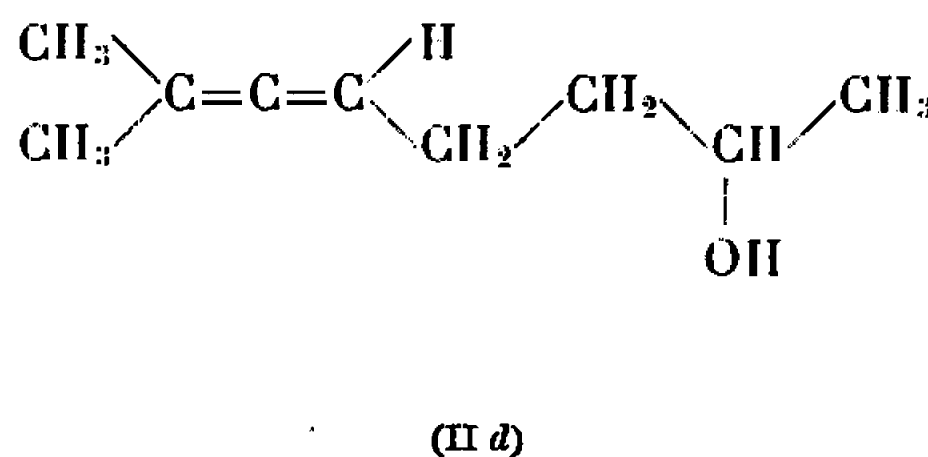
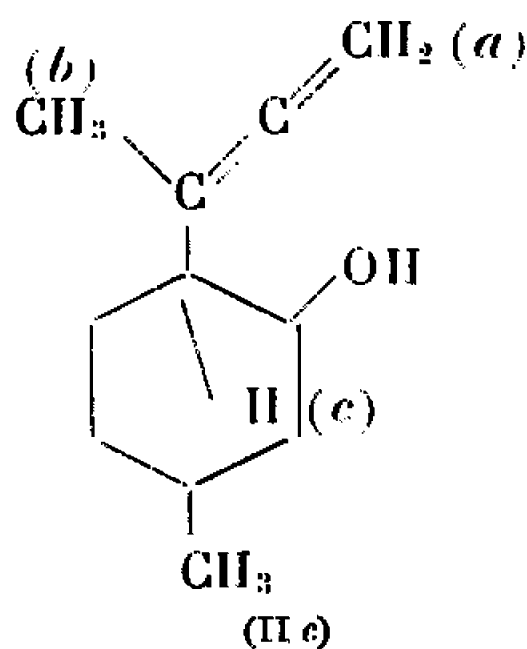
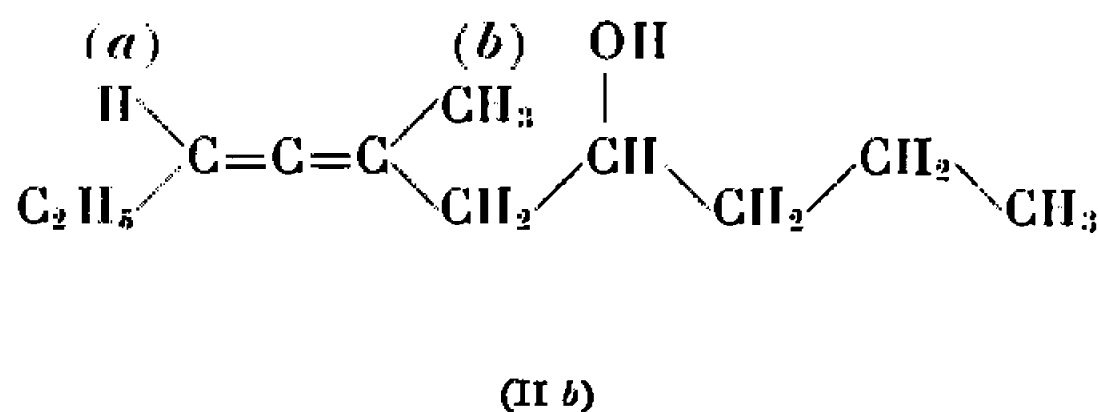
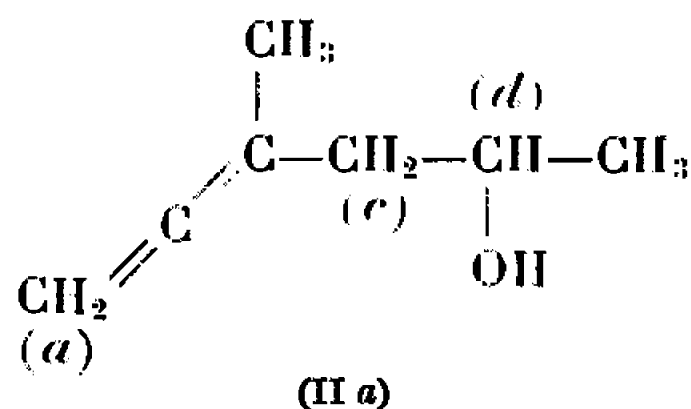
Cétone allénique.	Dérivé.	F (°C).	Ultraviolet. Alcool.	
			Max.	Max.
(I a).....	DNPH	126	350 m $\mu$	22 500
(I b).....	Non isolé	—	—	—
(I c).....	DNPH	141	364 »	22 300
(I d).....	SC	101	228 »	14 900

L'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium sur ces cétones nous a conduits aux alcools alléniques correspondants :

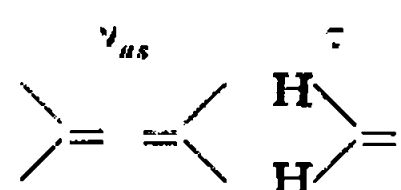


dont les constantes physiques sont les suivantes :

Alcool allénique.	É (°C/mm Hg).	$n_D^{20}$ .	$d_4^{20}$ .	$t$ (°C).	R. M.	
					exp.	calc.
(II a).....	55/10	1,468	0,874 7	22	35,59	35,117
(II b).....	57/0,5	1,468 6	0,855	22	54,677	53,589
(II c).....	65/1,3	1,491 9	0,942 6	17,5	51,08	51,389
(II d).....	62-63/2	1,474 9	0,879	25	44,83	44,353



## Infrarouge.



(II a).....	1960	846
(II b).....	1964	—
(II c).....	1960	846

## R. M. N.

$\delta_{\text{H(a)}}$	$\delta_{\text{H(b)}}$	$\delta_{\text{H(d)}}$	$J_{ab}$	$J_{ac}$
4,64	1,72	3,93	3,1	-3,1
5,1	1,7	—	3,7	—
4,68	1,7	—	3,15	1,0



Pour le dérivé (II *d*) les valeurs sont les mêmes que pour le dérivé (I *d*).  
Cette méthode de synthèse des cétones  $\beta$ -alléniques nous paraît pouvoir concurrencer la seule méthode précédemment décrite à notre connaissance [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) M. SANTELLI, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3150.

(<sup>2</sup>) R. MARBET et G. SAUCY, *Chimia*, 14, 1960, p. 362.

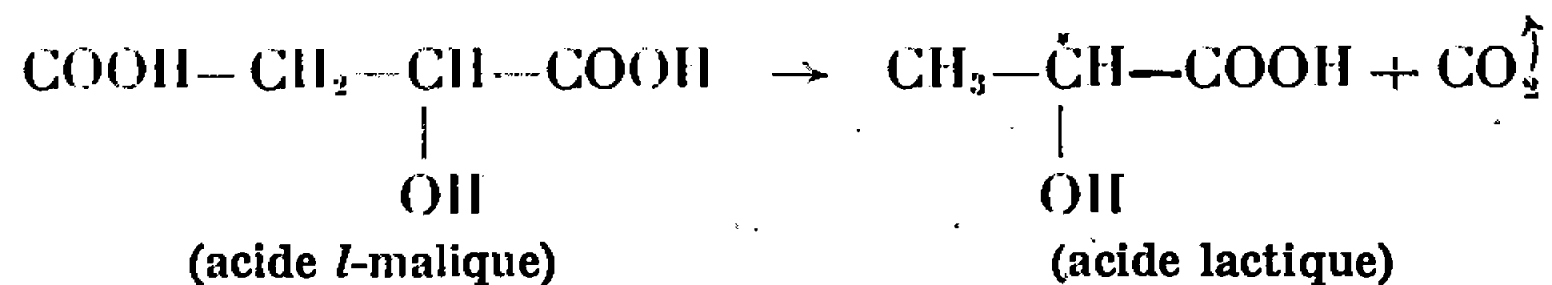
(<sup>3</sup>) Brevet britannique n° 865.478 (E. F. HOFMANN-LAROCHE, *C. A.*, 55, 1961, 20996).

(Laboratoire de Chimie S. P. C. N. B, Faculté des Sciences,  
place Victor-Hugo, Marseille, 3<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Configuration optique de l'acide lactique apparu au cours de la fermentation malolactique pendant la vinification.* Note (\*) de MM. PAUL BRÉCHOT, JULES CHAUVET, M<sup>me</sup> MADELEINE CROSON et M. ROLAND IRRMANN, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La fermentation lactique de l'acide malique est un processus bactérien bien connu en œnologie, qui obéit à l'équation



(\*) C asymétrique.

La configuration optique de l'acide lactique formé au cours de cette dégradation, *dans les conditions de la pratique œnologique*, n'a pas été déterminée : la Note ci-dessous présente les résultats de cette étude.

L'expérimentation a été faite au cours des années 1963, 1964 et 1965, dans l'un ou l'autre des cuvages indiqués ci-après du vignoble beaujolais. La vendange a été vinifiée dans des cuves de 40 hl suivant le procédé régional traditionnel ou suivant la variante de la macération carbonique.

La fermentation malolactique a suivi la fermentation alcoolique, sauf en 1964 où elles ont eu lieu toutes deux en même temps. Il s'agissait d'une année climatique assez particulière, année chaude en fin de campagne avec maturité relativement précoce, la teneur en acide malique était faible, 15 à 20 mmol/l (2 à 2,7 g/l), sensiblement la moitié de la teneur normale. La fermentation s'est faite à des pH variant de 3,1 à 3,3, en 1964 il s'est élevé à 3,4. Les acidités volatiles finales étaient en moyenne 0,2 g en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par litre, les nombres extrêmes ont été 0,1 et 0,34 g.

Tous les dosages indiqués ci-dessous ont été effectués sur des échantillons de vins prélevés à diverses époques de la fermentation. La technique de prélèvement et de conservation de ces échantillons a été indiquée ailleurs (<sup>1</sup>).

Millimoles par litre, métabolisées au cours de la fermentation malolactique.

Année.	Acide malique disparu.	Acide lactique apparu.			
		Dosage chimique.	Dosage enzymatique		Somme des nombres <i>l</i> (+) et <i>d</i> (—).
			<i>l</i> (+).	<i>d</i> (—).	
1963 (La Chapelle). Vinification Traditionnelle...	20,3	26,5	20,9	2,5	23,4
1964 (La Chapelle). Vinification Traditionnelle...	13,7	17,9	16,4	5,4	21,8
1965 (Saint-Lager). Vinification Traditionnelle...	34,6	34,8	33,5	2,2	35,7
Macération Carbonique...	20,7	26	22,4	1,4	23,8



L'acide malique et l'acide lactique ont été dosés respectivement par la méthode manométrique de Rosset et Dupuy <sup>(2)</sup> et la méthode chimique de M<sup>me</sup> Dimotaki-Kourakou <sup>(3)</sup>.

Chaque stéréoisomère de l'acide lactique a été dosé enzymatiquement par une préparation déhydrogénante stéréospécifique. La préparation *l*(+) a été obtenue à partir de la levure aérobie (souche Slonimsky 59 R) et purifiée selon Boeri et coll. <sup>(4)</sup>, la préparation *d*(-) <sup>(5)</sup> isolée de la levure cultivée en anaérobiose <sup>(6)</sup> (souche Slonimski RL 5) a été extraite et purifiée selon Slonimski et Tysarowski <sup>(7)</sup>.

Chacune de ces préparations enzymatiques utilise comme accepteur d'hydrogène le ferricyanure de potassium : la décoloration du ferricyanure a été suivie au spectrophotomètre Jobin et Yvon, à 405 mμ, dans une cuve de trajet optique de 1 cm, à 22°C, en tampon phosphate M/15, pH 7,3, volume 3 ml <sup>(8)</sup>, le coefficient d'extinction moléculaire du ferricyanure est celui indiqué par Wieland <sup>(8)</sup> :  $\epsilon_{405\text{ m}\mu} = 9,6 \cdot 10^3 [\text{cm}^2/\text{mol}]$ .

Nous avons vérifié que des quantités de lactate *d*(-) et *l*(+) ajoutées au vin à doser étaient retrouvées à 5 % près par l'enzyme stéréospécifique correspondante. Nous avons également vérifié que le vin ne perturbait pas la décoloration du ferricyanure.

Dans le tableau ci-avant sont consignés les résultats obtenus au cours des années 1963, 1964 et 1965.

Les dosages chimique et enzymatique de l'acide lactique — les nombres obtenus par chacune des formes *l*(+) et *d*(-) ont été additionnés — concordent relativement assez bien. Il en ressort : c'est l'acide *l*(+) qui apparaît en *quantité équimoléculaire* vis-à-vis de l'acide malique disparu. On remarquera qu'il se forme une faible quantité d'acide *d*(-) qui peut provenir du sucre résiduel. L'expérimentation, telle qu'elle a été établie, n'a pas permis l'étude de ce métabolisme très limité.

On peut se demander si cette importante production du stéréoisomère *l*(+) est un phénomène général en œnologie lié aux conditions qui président à la fermentation malolactique; pH, température 18 à 22°C, présence d'éthanol, de polyphénols, ou bien si cette production dépend des conditions régionales ambiantes, microflore bactérienne, composition du moût de raisin en relation avec l'encépagement. Il faut remarquer que Barre et Galzy <sup>(9)</sup> ont signalé dans un milieu glucosé à pH 5,8 la formation de l'acide racémique à partir d'un lactobacille homofermentatif isolé du vin.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(1) J. CHAUVET, P. BRÉCHOT, P. DUPUY, M<sup>me</sup> M. CROSON et R. IRRMANN, *Ann. Technol. agric.*, 12, n° 4, 1963, p. 237-246.

(2) R. ROSSET et P. DUPUY, *Ann. Technol. agric.*, série E, 1958, p. 441-451.

(3) M<sup>me</sup> DIMOTAKI-KOURAKOU, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 53, 1960, p. 569-580.



- (<sup>4</sup>) E. BOERI, E. CUTOLO, M. LUZZATI et L. TOSI, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 56, 1955, p. 487-499.
- (<sup>5</sup>) F. LABEYRIE, P. P. SLONIMSKI et L. NASLIN, *Biochem. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 262-265.
- (<sup>6</sup>) A. A. ANDREASEN et T. J. B. STIER, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 41, 1953, p. 23-36.
- (<sup>7</sup>) P. P. SLONIMSKI et W. TYSAROWSKI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1111-1114.
- (<sup>8</sup>) O. WIELAND, *Biochem. Z.*, 329, 1958, p. 568-576.
- (<sup>9</sup>) P. BARRE et P. GALZY, *Ann. Technol. agric.*, 11, n° 2, 1962, p. 121-130.

(Cuvage Chauvet Frères et C<sup>ie</sup>,  
La Chapelle-de-Guinchay, Saône-et-Loire,  
Cuvage-pilote, les Ravalys, Saint-Lager, Rhône,  
et Laboratoire des Levures de l'Institut Pasteur.)





1. *Chlorophyll a* and *Chlorophyll b* were determined by the method of Arar and Collins (1971).



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Essais d'analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles sur les groupes de surface du carbone.* Note (\*) de M. **RENÉ VIGNAUD**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des mesures thermogravimétriques et thermodifférentielles ont été effectuées sur des échantillons de carbone qui présentent divers pouvoirs oxydants vis-à-vis de l'iodure de potassium en milieu diméthylformamide anhydre.

Des études antérieures (1) nous avaient conduits à préciser les propriétés oxydoréductrices présentées par la surface de certains carbones. Nous avons tenté d'examiner ces mêmes échantillons à l'aide des méthodes de thermogravimétrie et d'analyse thermodifférentielle.

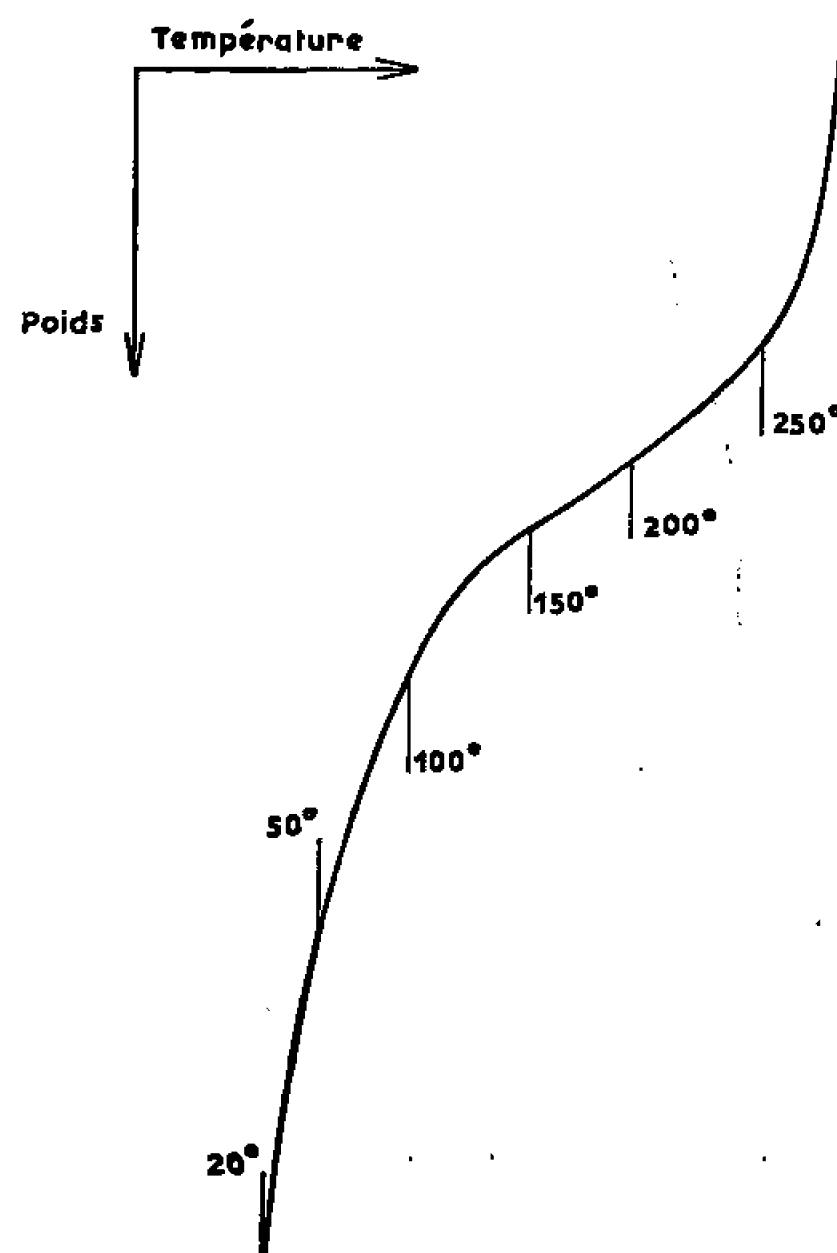


Fig. 1. — Thermogramme. Échantillon de carbone oxydé.

L'étude thermogravimétrique de ces échantillons de carbone de grande surface ( $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) révèle l'existence d'une particularité entre 200 et  $250^\circ\text{C}$ . La courbe de perte de poids de l'échantillon en fonction de la température (fig. 1) présente une inflexion dans cette zone.

De 20 à  $150^\circ\text{C}$  la perte de poids de l'échantillon est rapide, elle s'atténue vers  $200^\circ\text{C}$ . Si l'on maintient constante cette température, on observe que la perte de poids de l'échantillon n'est que de 0,03 % par heure.

La combustion proprement dite n'apparaît qu'au-delà de  $250^\circ\text{C}$  et se caractérise par une perte de poids plus rapide. Il est à remarquer que



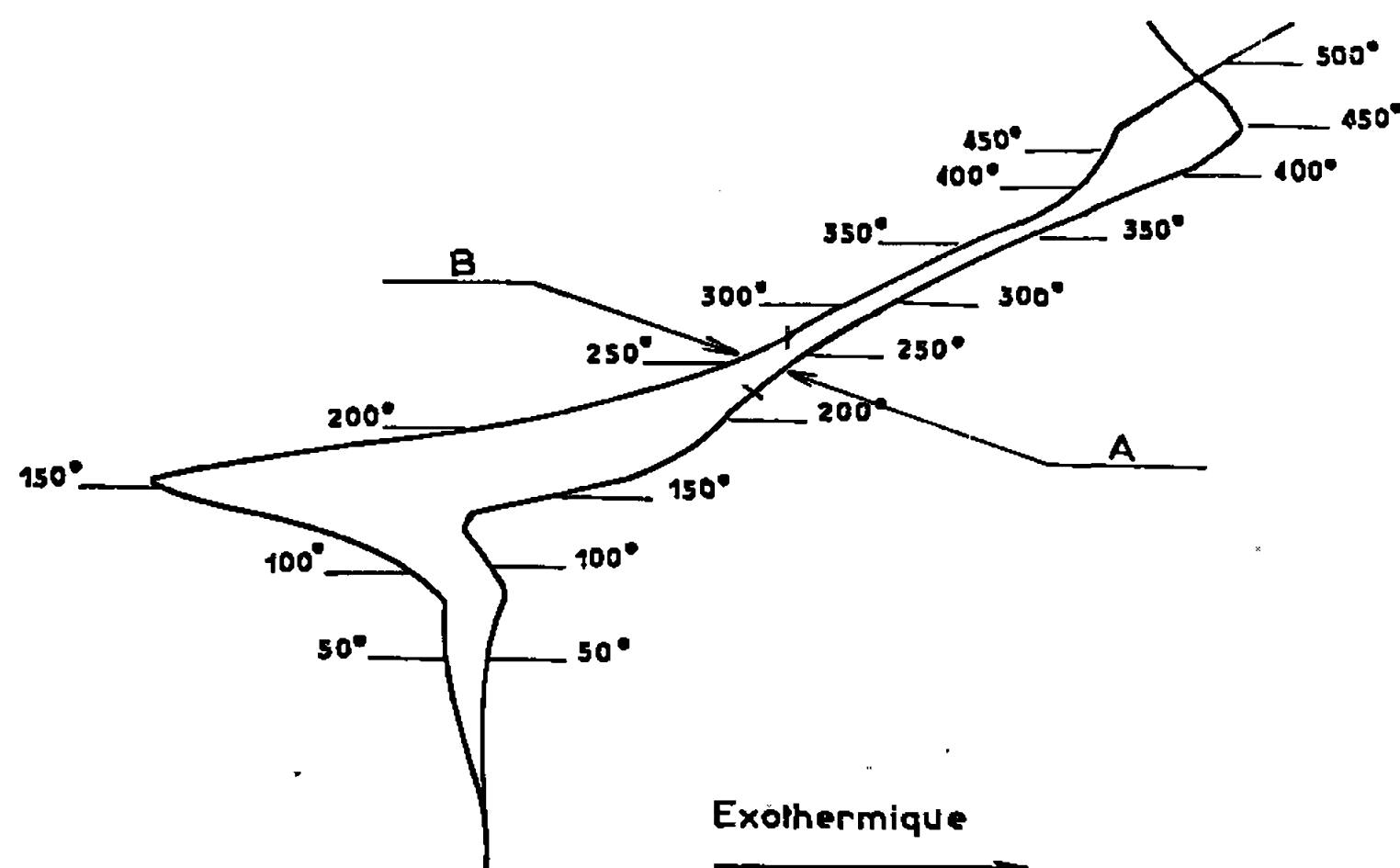


Fig. 2. — Analyse thermique différentielle en présence d'air.  
Pouvoir oxydant de l'échantillon A : 0,008.méquiv.g<sup>-1</sup> et échantillon B : 0,149 méquiv.g<sup>-1</sup>.

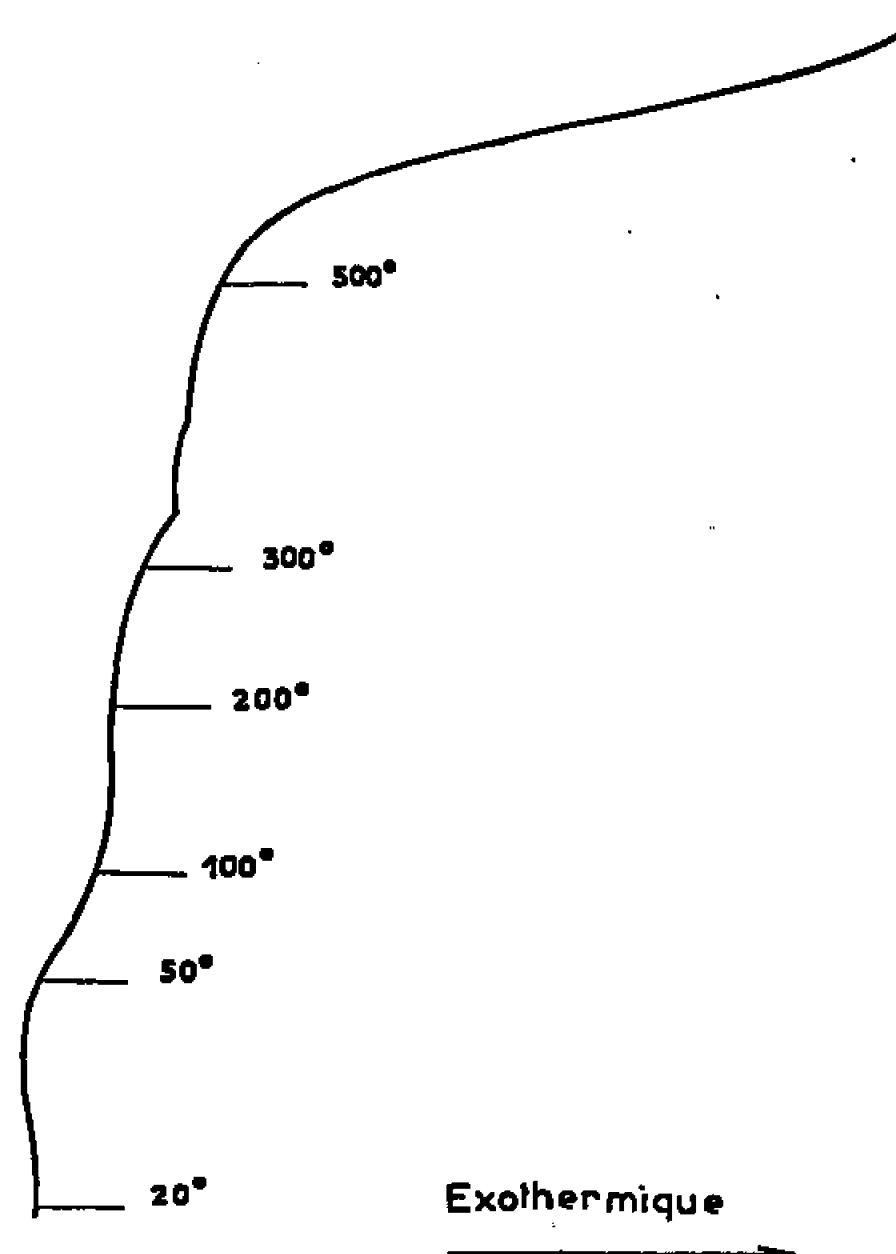


Fig. 3. — Analyse thermique différentielle en présence d'air d'un graphite.

c'est pour la gamme de températures de 200 à 250°C que nous avons trouvé que la vitesse de fixation des groupes oxydants à la surface du carbone était la plus grande.

Nous avons tenté d'examiner les variations d'énergie mises en jeu au cours de l'exploration thermogravimétrique. Nous avons choisi deux carbones dont les degrés d'oxydation préalablement déterminés par la méthode de dosage à l'iodure de potassium en solution dans le diméthylformamide (<sup>1</sup>) sont respectivement 0,149 et 0,008 méquiv.g<sup>-1</sup>.

L'analyse thermodifférentielle réalisée à l'air fournit les enregistrements de la figure 2. Il apparaît tout d'abord un phénomène endothermique dont le maximum se situe entre 100 et 150°C. L'effet est plus accentué



pour l'échantillon de degré d'oxydation supérieur. On peut considérer que ce phénomène endothermique est dû au départ de molécules d'eau et l'on sait que l'adsorption d'eau par un carbone est d'autant plus importante que son degré d'oxydation est grand.

Pour des températures plus élevées l'effet global est exothermique, mais il est remarquable que pour chacun des échantillons la courbe présente un point d'inflexion dans une zone se situant de 200 à 250°C. Si, par contre, on se reporte à l'enregistrement (*fig. 3*) obtenu dans les mêmes conditions

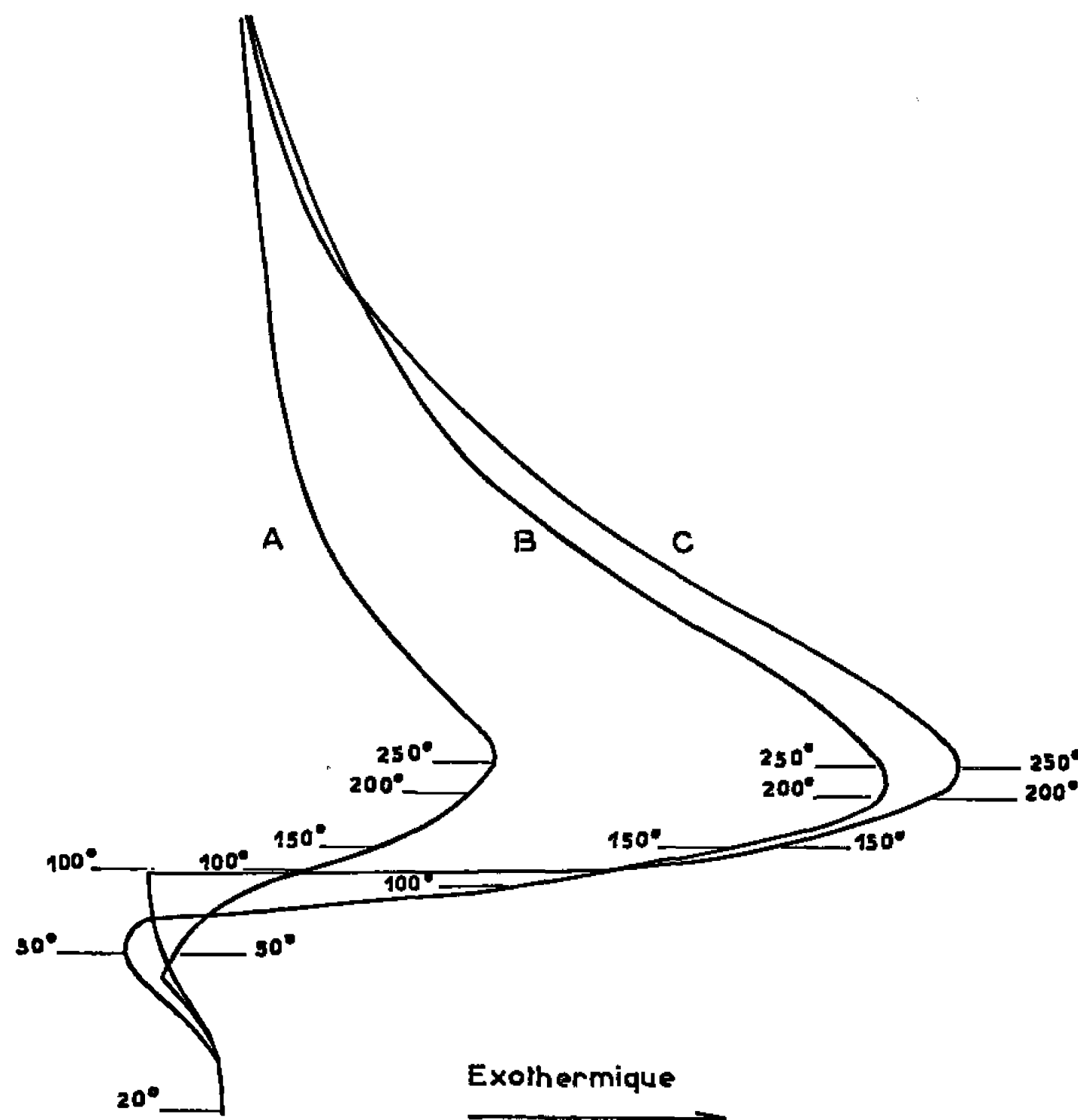


Fig. 4. — Analyse thermique différentielle sous vide.

Pouvoir oxydant échantillon :

A, 0,008 méquiv.g<sup>-1</sup>; B, 0,149 méquiv.g<sup>-1</sup>; C, 0,301 méquiv.g<sup>-1</sup>.

expérimentales avec une poudre de graphite de faible surface spécifique et de pouvoir oxydant nul, on observe que l'inflexion et le pic endothermique sont à peine visibles dans ce cas.

Nous avons essayé de préciser l'origine de cette inflexion.

Pour s'affranchir de l'effet exothermique relatif à la « combustion du carbone » nous avons tenté de déterminer les variations d'énergie accompagnant la transformation de ces carbones en l'absence d'air.

Les échantillons ont été stabilisés durant 12 h sous vide. Puis nous avons procédé à l'analyse thermodifférentielle en maintenant le vide à 10<sup>-5</sup> torr. Nous avons opéré avec les deux échantillons précédents de degré d'oxydation 0,008 et 0,149 méquiv.g<sup>-1</sup> auxquels nous avons adjoint un troisième de 0,301 méquiv.g<sup>-1</sup>.



Les enregistrements sont groupés dans la figure 4.

En opérant sous vide la température correspondant au pic endothermique que nous avons attribué au départ d'eau s'abaisse au voisinage de 50°C.

Puis un phénomène exothermique apparaît brutalement et masque en partie la première vague. C'est pourquoi le pic endothermique relatif au carbone le plus oxydé semble se situer vers 100°C. Pour les trois échantillons cette vague exothermique présente un front très raide qui s'accompagne d'un important dégagement gazeux observé dans l'intervalle 50-150°C. (Dans notre expérience le vide est passé de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  torr avant que ne soit atteint le sommet de la vague exothermique vers 200-250°C.)

Il est remarquable que les amplitudes des phénomènes endothermiques et exothermiques se classent dans le même ordre que les pouvoirs oxydants des carbones : le moins oxydé correspondant à la vague de plus faible amplitude, et le plus oxydé à la vague de plus forte amplitude. Mais l'on ne saurait rigoureusement établir un rapport quantitatif entre la surface de vague exothermique et le pouvoir oxydant du carbone car les effets endo- et exothermiques interfèrent et seul l'effet global est saisi.

L'expérience montre que cet effet exothermique est très violent, particulièrement pour les échantillons de haut degré d'oxydation, et qu'il est indispensable pour l'expérimentation de diluer le carbone dans une matière inerte.

Ces études montrent une analogie de décomposition thermique entre les échantillons de carbone amorphe fortement oxydés que nous avons étudiés et l'oxyde graphitique. La structure cristalline de ce dernier évolue au cours de la déshydratation par effet thermique pour prendre celle du « carbone amorphe » entre 135 et 150°C <sup>(2)</sup> après une brusque décomposition.

Dans les deux cas le phénomène exothermique correspondrait au départ de groupes oxydants, transformation brutale et irréversible.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) R. VIGNAUD et J. BRENET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3362; R. VIGNAUD, *Ibid.*, 261, 1965, p. 4739 et 262, série C, 1966, p. 952.

(<sup>2</sup>) C. ALEXANIAN, 10<sup>e</sup> Réunion annuelle *Structure du Graphite et Cinétique de ses réactions*, Société de Chimie physique.

(Centre de Recherche de la Société « Les Piles Wonder »,  
77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine-Saint-Denis.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la chimie sous rayonnement de l'ammoniac, particulièrement en vue de la formation d'hydrazine.* Note (\*) de M. GILBERT GAUSSENS, présentée par M. Francis Perrin.

La chimie sous rayonnement de l'ammoniac pur ou additionné de différents intercepteurs et leurs divers mélanges, a été étudiée avec les rayonnements  $\gamma$  du cobalt 60. La cinétique de formation des produits de radiolyse pour l'ammoniac pur et des divers mélanges ammoniac-intercepteurs a été déterminée. Les influences de la dose, du débit de dose, de la température sont précisés.

Sous l'effet des rayonnements ionisants l'ammoniac liquide donne comme produits finaux, de l'hydrogène, de l'azote et de l'hydrazine.

Les principaux travaux publiés sur ce sujet sont ceux de Dainton et coll. [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], C. A. Colmenares (<sup>3</sup>), Pshezhetskii et coll. [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)], J. R. Puig et E. Schwarz (<sup>7</sup>).

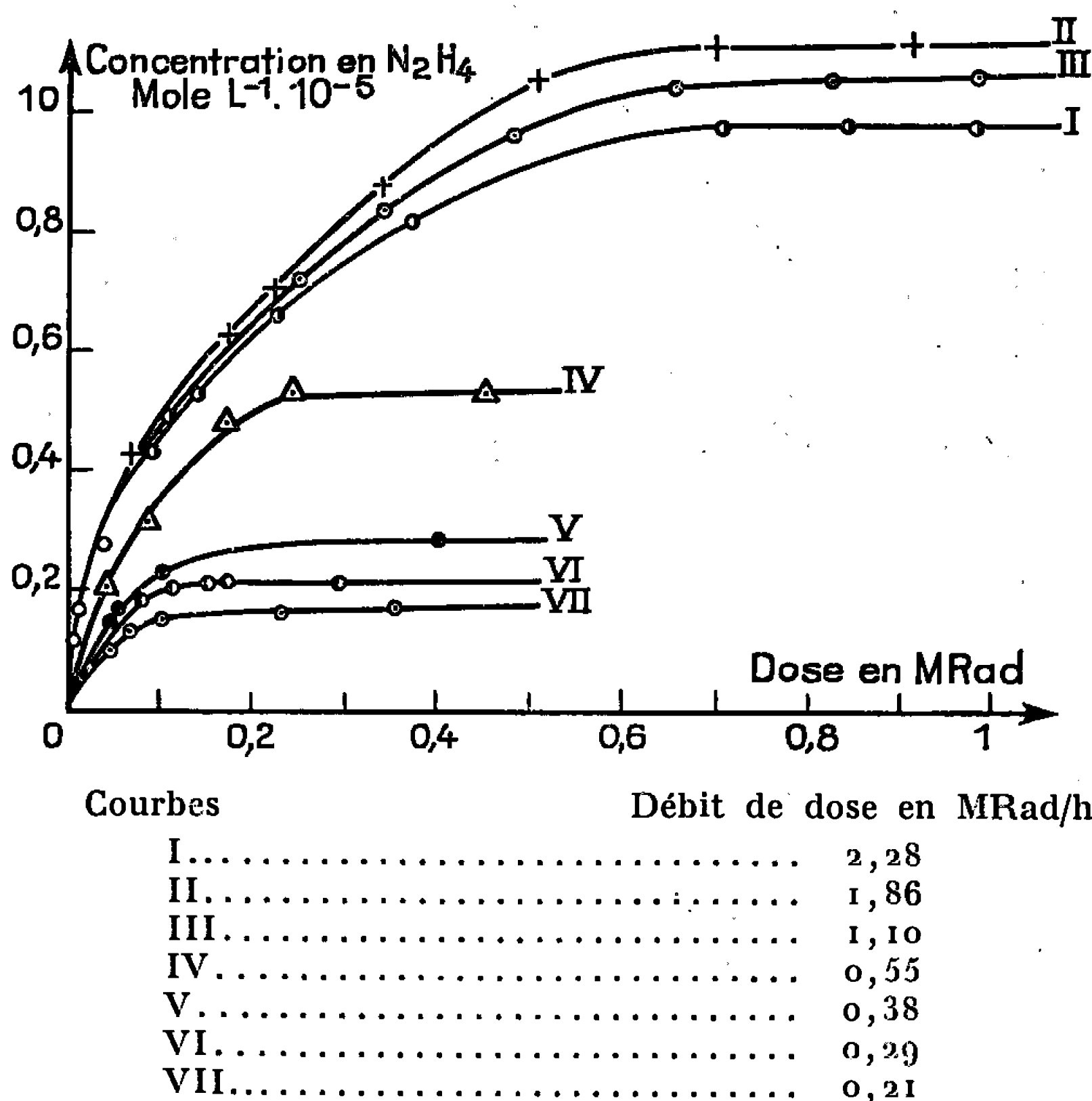


Fig. 1. — Influence de la dose sur la radiosynthèse de l'hydrazine à différents débits de dose.

Nous avons étudié la formation de l'hydrazine par irradiation de l'ammoniac liquide pur ou additionné de certains intercepteurs.

Les échantillons contenus dans des tubes en verre pyrex scellés ont été irradiés sous un vide de  $10^{-4}$  torr au moyen des rayons  $\gamma$  du cobalt 60



à des débits de dose variant entre 0,210 et 2,280 Mrd/h et pour des doses allant jusqu'à 2,0 Mrd.

Les impuretés contenues dans l'ammoniac, principalement des traces d'eau, d'oxygène et de gaz carbonique, sont éliminées par passage sur sodium.

Les intercepteurs utilisés sont des produits de qualité Merck pour chromatographie. Les quantités d'ammoniac et d'intercepteurs sont obtenues par pesées.

L'azote et l'hydrogène formés sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne à tamis moléculaire 5 Å et l'hélium comme gaz porteur.

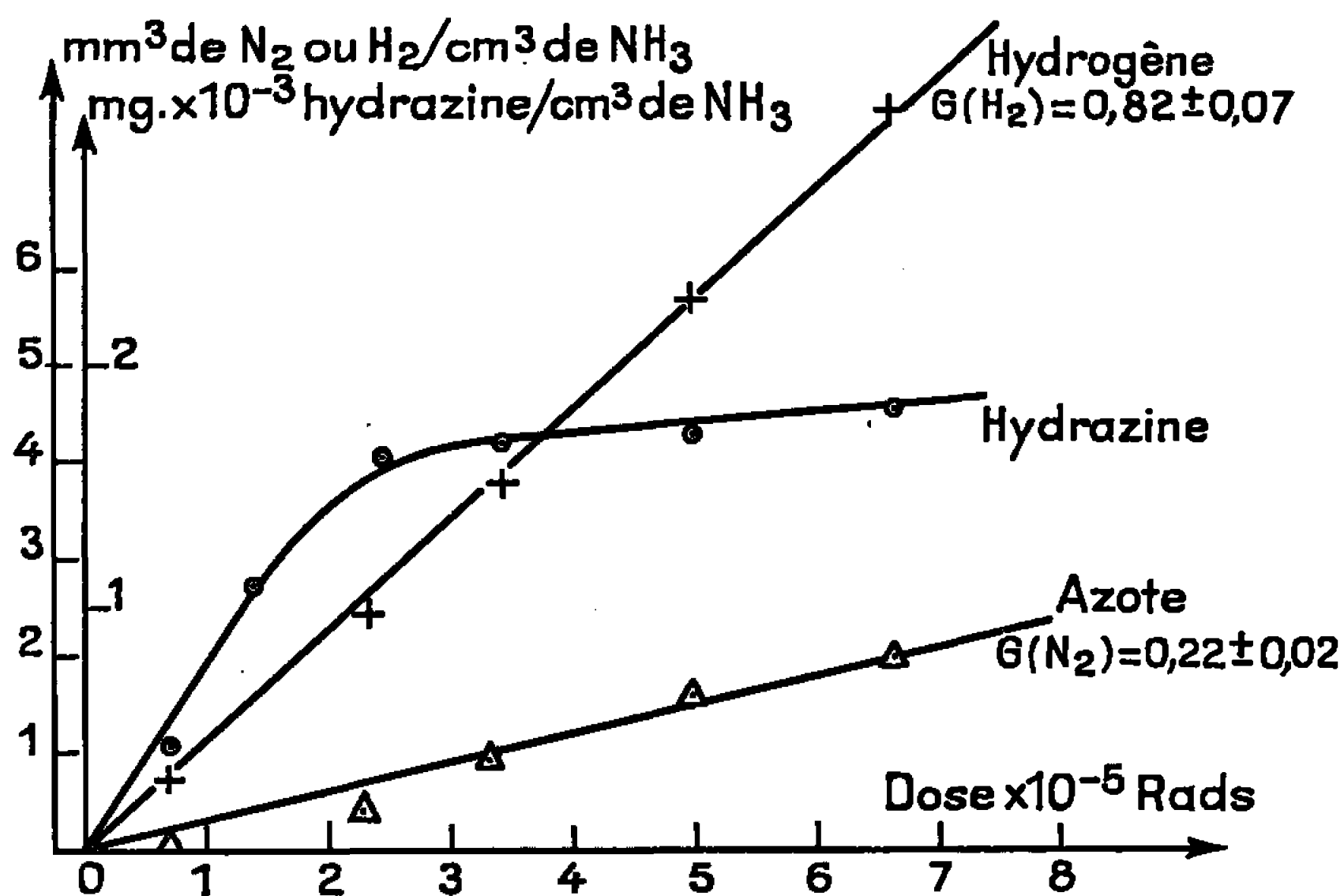


Fig. 2. — Influence de la dose sur les produits de radiolyse de l'ammoniac liquide (débit de dose : 1,030 Mrd/h).

L'hydrazine est détectée spectrophotométriquement par la méthode de Watt et Chrisp (\*).

La température des échantillons pendant l'irradiation a été mesurée à l'aide d'un thermocouple plongeant dans le liquide, et maintenue dans un bain thermostaté à  $21,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Certaines expériences ont été effectuées à  $86^\circ\text{C}$ .

*Radiolyse  $\gamma$  de l'ammoniac pur.* — La figure 1 résume les résultats obtenus pour la radiolyse de l'ammoniac purifié sans intercepteur. La comparaison de ces résultats permet de mettre en évidence l'effet du débit de dose, ainsi que l'existence des paliers montrant la sensibilité de l'hydrazine à l'attaque des radicaux formés au cours de la radiolyse.

Les quantités d'hydrogène, d'azote et d'hydrazine formées ont été déterminées en fonction de la dose à différents débit de dose. Les résul-



tats pour l'ammoniac pur sont présentés sur la figure 2 (débit de dose : 1,030 Mrd/h), où  $G$  est le nombre de molécules formées pour 100 eV d'énergie absorbée.

Nous voyons, comme il a déjà été signalé par plusieurs auteurs [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>7</sup>)], que le  $G(N_2H_4)$  est très bas,  $\simeq 0,13$  dans nos conditions expérimentales.

*Influence des intercepteurs dans la radiolyse de l'ammoniac.* — Les alcools et en particulier le ter-butanol sont d'excellents capteurs d'atomes H en

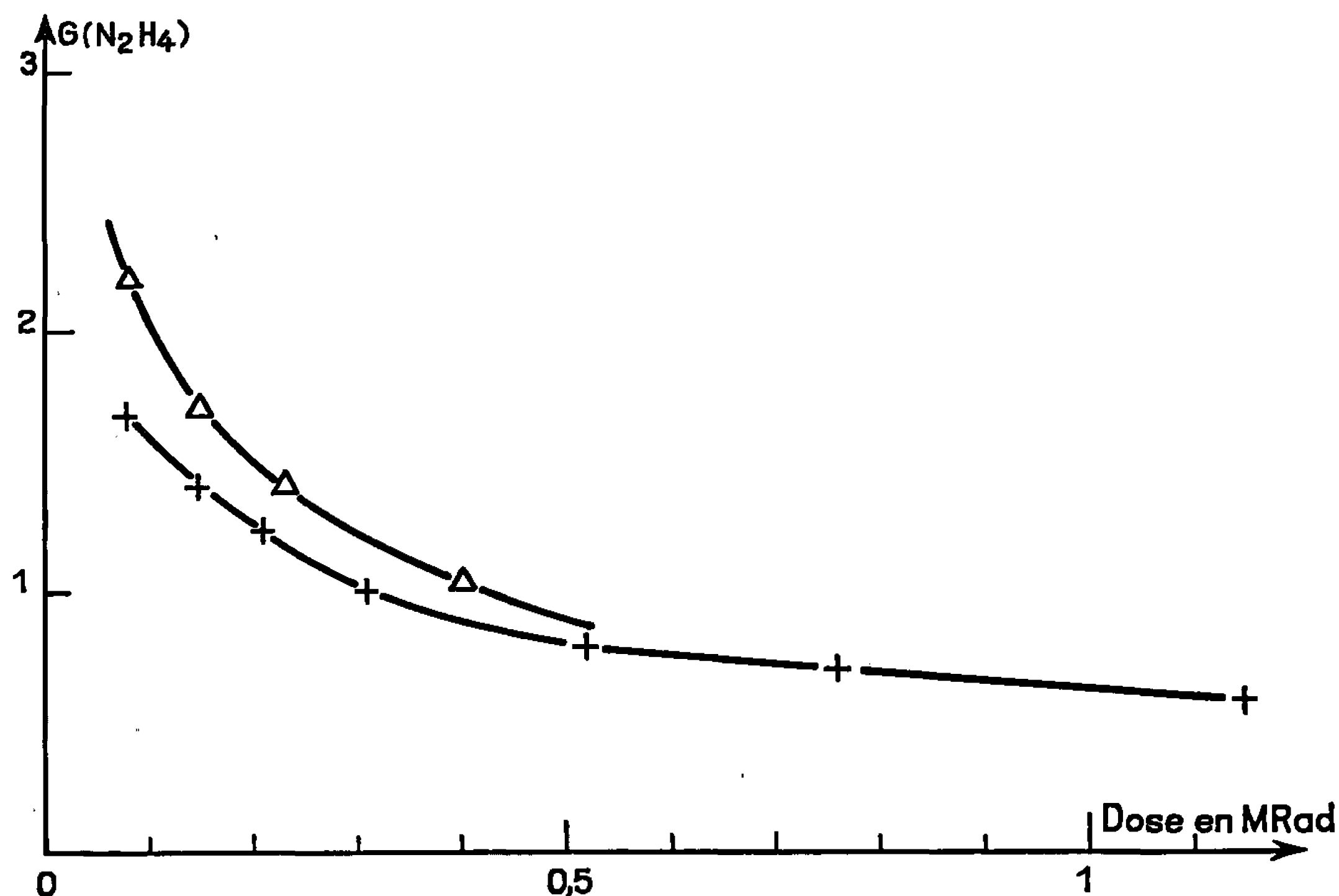


Fig. 3. — Influence de la température dans la radiolyse de l'ammoniac en présence d'acétone et de chloroforme.

solution aqueuse (<sup>11</sup>). Il était intéressant de voir leur action dans la radiolyse de l'ammoniac liquide.

Pour une concentration de  $10^{-1}$  mole/l en ter-butanol nous avons obtenu un  $G(H_2)$  de 0,68 au lieu de 0,90 précédemment trouvé, le  $G(N_2H_4)$  augmente de 0,22 à 0,30 alors que le  $G(N_2)$  tombe de 0,22 à 0,07 (débit de dose : 1,640 Mrd/h; dose : 220 000 rd).

Ces résultats, encourageants pour la radiosynthèse de l'hydrazine, nous nous ont conduit à essayer des concentrations plus élevées en ter-butanol. Un  $G(N_2H_4)$  maximal de 0,51 a été obtenu pour une concentration de 1,80 mole/l de ter-butanol.

Pour un débit de dose de 1,030 Mrd/h et une dose de 330 000 rd et pour une concentration de  $10^{-1}$  mole/l de nitrobenzène, nous observons une



chute des rendements en hydrogène [ $G(H_2) = 0,31$ ], azote [ $G(N_2) = 0,08$ ] et en hydrazine [ $G(N_2H_4) = 0,15$ ].

L'acétone en solution aqueuse est un capteur d'atomes H et d'électrons solvatés. Dans l'ammoniac liquide, à un débit de dose de 1,615 Mrd/h et pour une dose de 215 000 rd, on obtient un  $G(N_2H_4)$  maximal de 0,50,  $G(H_2) = 0,41$  et  $G(N_2) = 0,10$  pour une concentration de  $10^{-1}$  mole/l en acétone.

Dans les mêmes conditions on obtient un  $G(N_2H_4)$  maximal de 0,35 pour le triphénylméthane, et respectivement de 0,54 et 0,66 pour les mélanges acétone-alcool isopropylique, acétone-alcool ter-butylique.

Le mélange acétone-chloroforme s'est avéré particulièrement intéressant comme le montre la figure 3 à 86°C.  $G(N_2H_4) = 2,2$  (débit de dose : 0,740 Mrd/h; dose : 74 000 rd).

Des essais témoins ont montré qu'un chauffage des échantillons non irradiés à 86°C pendant 15 mn ne conduit à aucune formation d'hydrazine.

La radiolyse sous faisceau d'électrons accélérés de 4 MeV et pour un débit de dose de  $1,7 \pm 0,1$  Mrd/mn, conduit à des résultats très voisins de ceux obtenus par irradiation  $\gamma$ .

La comparaison des résultats permet de mettre en évidence l'amélioration du rendement G de la radiolyse de l'ammoniac en hydrazine et l'effet du débit de dose.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(1) D. CLEAVER, E. COLLINSON et F. S. DAINTON, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1640.

(2) F. S. DAINTON, D. SMITHIES, T. SWARSKI et WEZRANOWSKIE, *Trans. Faraday Soc.* (Grande-Bretagne), 60, n° 6 1964, p. 498-1086.

(3) C. A. COLMENARES, *Thèse Ph.*, Rensselaer, Polytechnic Institute, L. C. Card n° MIC 60 4522, 1960.

(4) Yv. A. SOROKIN et S. YA. PSHEZHETSKII, *Dokl. Akad. Nauk* (S. S. S. R.), 138, 1961, p. 880.

(5) Yv. A. SOROKIN, S. TSIVENKOV et S. YA. PSHEZHETSKII, *Zh. Fiz. Khi.* (S. S. S. R.), 37, n° 8, 1963, p. 1871.

(6) V. I. TUPIKOV et S. YA. PSHEZHETSKII, *Zh. Fiz. Khi.* (S. S. S. R.), 37, n° 8, 1963, p. 1900.

(7) J. R. PUIG et E. SCHWARZ, *Industrial uses of large radiation sources*, Vienna, 1963.

(8) G. W. WATT et J. D. CHRISP, *Analyt. Chem.*, 24, 1952, p. 2006.

(9) C. LIFSHITZ et G. STEIN, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3702.

(Groupe d'Application du Rayonnement,  
Service de Physicochimie appliquée,  
Département de Physicochimie,  
Centre d'Études nucléaires de Saclay,  
B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique des radicaux libres créés lors de la formation des noirs d'oxypyrrol*. Note (\*) de MM. GENARO DASCOLA, D. CAMILLO GIORI, VITTORIO VARACCA et LUIGI CHIECHI, présentée par M. Jean Lecomte.

L'analyse, par R. P. E., de quelques réactions de polymérisation du pyrrol nous a montré la présence de radicaux libres. L'allure de la largeur de la raie d'absorption en fonction du temps est interprétée en admettant l'existence d'une interaction d'échange dont l'intensité varie au cours des réactions.

Par action de l'eau oxygénée, le pyrrol en solution acétique donne des produits solides de polymérisation, appelés « noirs d'oxypyrrol » [(<sup>1</sup>) à (<sup>4</sup>)]. Cependant, le processus de polymérisation, lors de l'oxydation, est mal connu; quelques recherches ont seulement conduit à admettre que la conjugaison des noyaux de pyrrol a lieu principalement à travers des liaisons entre atomes de carbone en positions  $\alpha$  [(<sup>3</sup>) à (<sup>5</sup>)].

L'observation de ces noirs à l'aide de la R. P. E. nous a montré la présence de radicaux libres stables. Il nous a alors paru intéressant d'examiner par R. P. E. le processus de polymérisation du pyrrol dans les conditions suivantes :

	Pyrrol (g).	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g).	Acide acétique (g).	Température (°C).	Réf. bib.
(I).....	1	1	9	+ 20	( <sup>8</sup> )
(II).....	1	1	10	+ 5	( <sup>8</sup> )
(III).....	1	2	13	+ 2	( <sup>1</sup> )

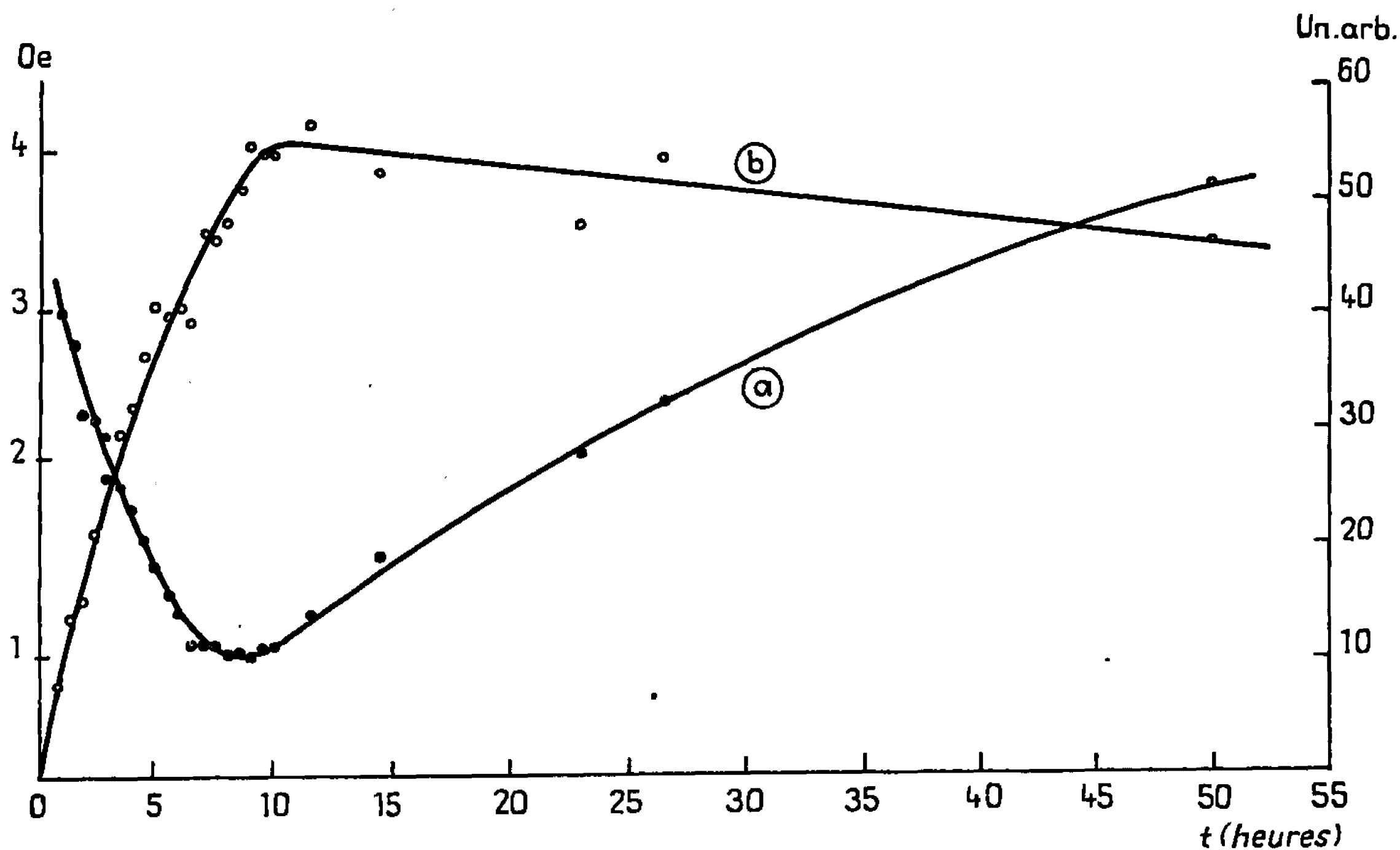
La cinétique de chaque réaction a été suivie à l'aide d'un spectromètre Varian bande X (9,1 kHz) avec modulation du champ à 100 kHz (<sup>10</sup>).

Nous avons montré tout d'abord qu'un signal de R. P. E. ne se montre, aux températures d'expérience données dans le tableau, qu'un certain temps après le début de la réaction; dans cet intervalle, on ne peut mettre en évidence les radicaux libres qu'en congelant la solution. Cela montre que ces radicaux libres ont une durée de vie très brève : on ne peut donc les mettre en évidence que lorsque leur réactivité a été fort réduite par piégeage soit, au début, dans la solution congelée soit, ensuite, dans le précipité.

Le signal d'absorption, observé pendant les réactions, est toujours constitué par une raie sans structure hyperfine, avec un  $g$  constant ( $2,0035 \pm 0,0002$ ); cela établit la délocalisation de l'électron célibataire. Mais l'allure des courbes de saturation, qui montre que la raie d'absorption est du type homogène, confirme l'absence d'interaction hyperfine et exclut donc l'interaction entre l'électron célibataire et les noyaux d'azote et d'hydrogène des cycles pyrroliques.



Nous avons montré par intégration graphique des signaux de R. P. E. que l'allure, en fonction du temps, de la largeur de la raie et de sa surface (proportionnelle au nombre des spins renfermés par l'échantillon) sont toujours semblables dans les différents types de réactions. Par exemple, la figure correspond aux courbes d'une réaction du type (III) : la largeur de raie (courbe *a*) montre un minimum bien marqué vers 1 Oe et tend ensuite vers une valeur finale voisine de 5 Oe; le nombre total de spins (courbe *b*) montre un maximum, très large, correspondant au minimum de la largeur de raie. Toutefois, la position du minimum de la courbe *a* et du maximum de la courbe *b* peuvent varier notablement pour des



Courbe *a* : largeur de la raie (en oersteds);  
 » *b* : nombre total de spins (en unités arbitraires).

réactions de même type, soit à cause de la nature du processus de polymérisation, soit à cause de faibles variations des conditions expérimentales.

Nous avons également observé par R. P. E. quelques précipités séparés du liquide, à divers moments d'une réaction du type (III) : la largeur et la forme des raies d'absorption se montrent semblables à celles observées aux moments correspondants pour l'échantillon en cours de réaction et la valeur de *g* se montre identique à celle que nous avons déjà signalée. Nous avons ensuite mesuré, pour ces précipités, le nombre de spins par unité de masse : le maximum de ce nombre correspond au maximum du nombre de spins dans l'échantillon en cours de réaction, mais il diminue beaucoup plus rapidement que dans la courbe *b* de la figure. En effet, la concentration de spins, dans la partie du précipité correspondant au



minimum de largeur ( $1,5 \cdot 10^{18}$  spins/g), est environ 6 fois plus grande que celle qu'on a dans le précipité final ( $2,4 \cdot 10^{18}$  spins/g). Ce résultat, et la forme lorentzienne des raies d'absorption autour du minimum de la largeur, nous permettent d'interpréter l'allure de la courbe de la largeur de raie en admettant la présence d'une interaction d'échange dont l'intensité varie pendant la réaction <sup>(11)</sup>.

En ce qui concerne les signaux de R. P. E. des précipités finaux (noirs d'oxypyrrrol), il faut remarquer que, tout en gardant la même valeur de  $g$ , ils montrent une légère asymétrie, contrairement à ceux enregistrés pendant la réaction. Mais une analyse faite dans la bande Q (36,4 kHz) n'a pas révélé la présence de radicaux de types différents et l'asymétrie remarquée pourrait donc être attribuée à une asymétrie du facteur  $g$ .

Enfin, nous soulignerons que le comportement de ces noirs d'oxypyrrrol prouve indubitablement que leur nature est différente de celle des noirs obtenus par pyrolyse du tétraiodopyrrrol et étudiés par d'autres auteurs <sup>(12)</sup>; en particulier, contrairement aux précédents, les noirs d'oxypyrrrol que nous venons d'examiner montrent une conductivité presque nulle [mesures statiques ( $< 10^{-8}$  mho/cm) ou mesures pour les fréquences de la bande X].

Ce travail a été effectué grâce aux fonds de recherche du C. N. R.

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(1) A. ANGELI et L. ALESSANDRI, *Gazz. Chim. Ital.*, 46-II, 1916, p. 283.

(2) A. ANGELI et C. LUTRI, *Gazz. Chim. Ital.*, 50-1, 1920, p. 128.

(3) A. PIERONI et A. MOGGI, *Gazz. Chim. Ital.*, 53, 1923, p. 120.

(4) A. QUILICO, *Gazz. Chim. Ital.* 62, 1923, p. 822.

(5) A. QUILICO, *I pigmenti neri animali e vegetali*, Pavia, Tip. Fusi, 1937.

(6) P. PRATESI, *Gazz. Chim. Ital.*, 67, 1937, p. 188 et 199.

(7) M. PIATTELLI, E. FATTORUSSO, S. MAGNO et R. A. NICOLAUS, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 941.

(8) L. CHIERICI et G. C. ARTUSI, *Ann. di Chim.*, 53, 1963, p. 1644.

(9) G. C. ARTUSI et L. CHIERICI, *Ann. di Chim.* (sous presse).

(10) G. DASCOLA, D. C. GIORI et V. VARACCA, Communication au 51<sup>e</sup> Congrès S. I. F., Bologna, 1965.

(11) G. HÄCHERL et H. C. WOLF, *Z. Phys.*, 183, 1965, p. 341.

(12) B. A. BOLTO, R. M. Mc NEILL et D. E. WEISS, *Aust. J. Chem.*, 16, 1963, p. 1090.

(Institut de Physique et Institut de Chimie pharmaceutique de l'Université,  
Parma, Italie.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Perturbation des vibrations infrarouges de valence  $\nu(\text{CH})$ . :  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  et composés organophosphorés.* Note (\*) de M. RENÉ FREYMAN, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons essayé de rapprocher trois problèmes : Perturbation des vibrations infrarouges, Résonance Magnétique Nucléaire, Complexes à transfert de charges. La multiplicité des questions ainsi esquissées nous conduit à revenir successivement sur chacune d'elles. Reprenant l'exemple de  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , nous nous proposons de préciser : 1° que l'étude des composés solides à basse température apporte une nouvelle méthode d'identification des vibrations; 2° d'appliquer cette méthode à l'identification des fréquences infrarouges  $\nu(\text{CH} \leftarrow)$  perturbées par les orbitales libres de O ou N. D'autre part, l'étude de M<sup>lle</sup> Françoise Hérail <sup>(2)</sup> sur les composés organophosphorés à l'état liquide vient confirmer notre hypothèse.

1. VIBRATEURS  $\nu(\text{CH})$  NORMAL ET  $\nu(\text{CH} \leftarrow)$  PERTURBÉ. — *Exemple  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ .* — L'étude de  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  nous a permis, comme le montre la figure 1, de distinguer les vibrations  $\nu(\text{CH})$  normales des vibrations  $\nu(\text{CH} \leftarrow)$  perturbées par les orbitales de l'oxygène (ou de l'azote, dans  $\text{CH}_3\text{N}$ ).

Cette figure précise le principe de la méthode que nous utilisons pour discriminer les fréquences observées : C'est généralement à partir de l'étude de gaz ou de solutions qu'on avait classé les bandes infrarouges; comme le montre la comparaison faite sur la figure 1, *l'examen du solide à basse température* (80°K, ou mieux 4°K) offre les avantages suivants :

- Retrouver toutes les vibrations caractéristiques de la molécule <sup>(2)</sup>.
- Observer éventuellement les vibrations « interdites » en infrarouge [exemple : pour  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , raie  $2\,950\text{ cm}^{-1}$  intense en Raman, « inactive » en infrarouge].
- Faciliter l'attribution des bandes, grâce à l'observation d'écarts réguliers, qui n'apparaissent nettement ni pour les gaz ni pour les solutions.
- Rendre plus précises les mesures d'intensité des bandes.
- Dans un autre ordre d'idées, on peut étudier ainsi (grâce à une apparente complexité) *les actions intermoléculaires* dans le solide et l'effet des *changements de phase* [<sup>(2)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>].

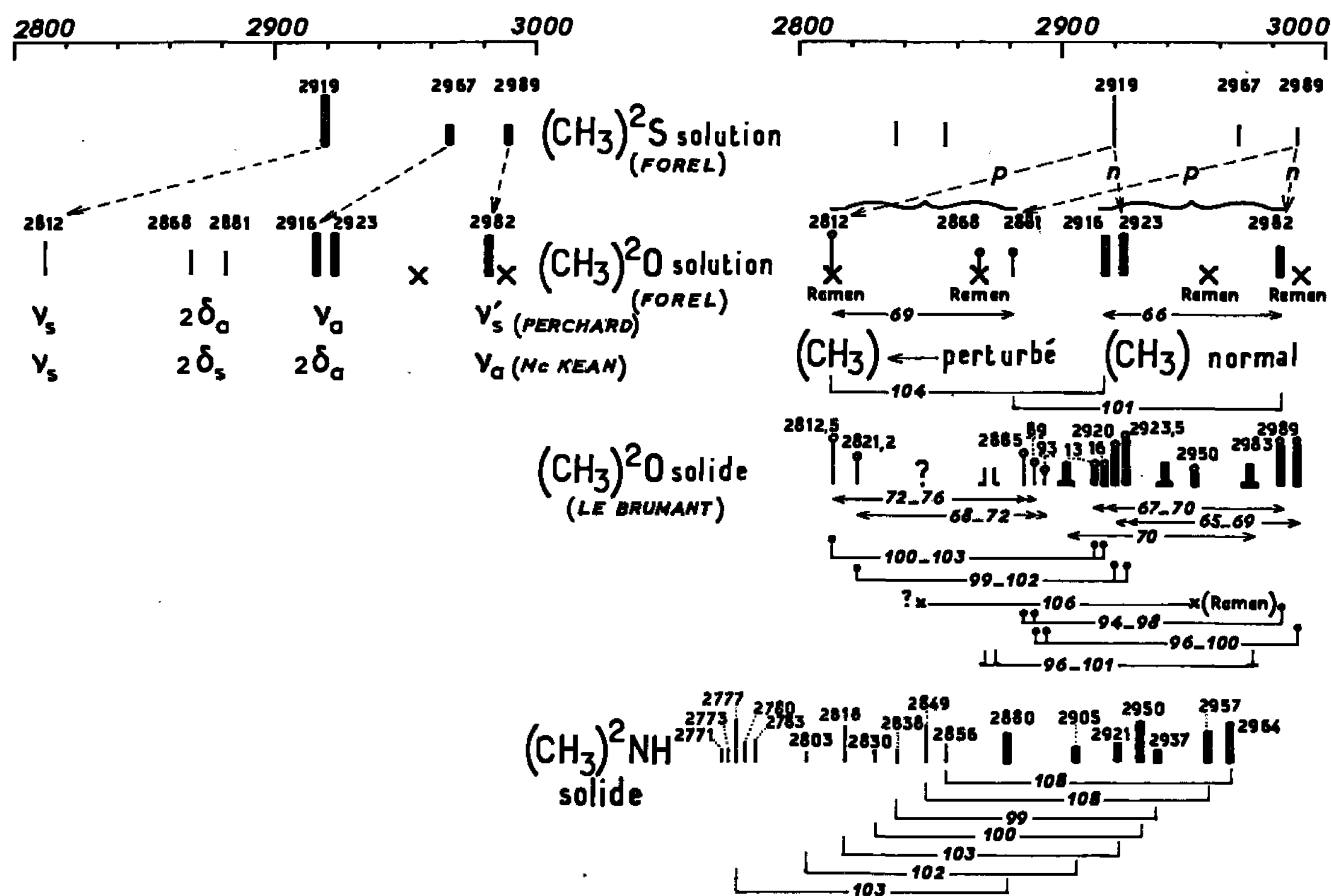
A. D'après les mesures de Le Brumant et Marsault <sup>(7)</sup>, précisant ce que nous avons signalé <sup>(1)</sup>, nous distinguons au moins deux types de vibreurs de valence  $\nu(\text{CH})$  et nous admettons la [non-identité statistique entre les protons de  $\text{CH}_3$ ; *l'écart entre les groupes de fréquences correspondants est voisin de  $100\text{ cm}^{-1}$ .*

B. De l'étude à basse température, nous déduisons l'identification des fréquences observées pour les gaz et solutions (fig. 1).

C. La distinction que nous proposons entre  $\nu(\text{CH})$  normal et  $\nu(\text{CH} \leftarrow)$  perturbé permet d'écarter l'hypothèse de fréquences harmoniques, soit  $2\,\hat{\nu}_n = 2\,880\text{ cm}^{-1}$  proposée par Perchard <sup>(4)</sup>, soit  $2\,\hat{\nu}_s = 2\,880\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,\hat{\nu}_n = 2\,920\text{ cm}^{-1}$  proposée par Me Kean <sup>(5)</sup>. Les raisons de ce rejet sont



les suivantes : *a.* écarts réguliers de  $100\text{ cm}^{-1}$  observés : *b.* comparaison des intensités des bandes (même ordre de grandeur de l'intensité pour les fondamentaux) [ $\nu(\text{CH})$  normal] et les prétendus  $2\hat{\nu}$ ; *c.* existence des harmoniques  $\nu = 2\,886$ ,  $2\nu = 5\,610$ ,  $3\nu = 8\,251$  et  $4\nu = 10\,741\text{ cm}^{-1}$  [('), ('')] pour  $(\text{CH} \leftarrow)$  perturbé; cela permet d'exclure l'attribution  $2\,880 = 1\,440 \times 2$ ; en effet, on devrait alors observer également  $1\,440 \times 1$ ,  $1\,440 \times 2$ ,  $1\,440 \times 3$ ,  $1\,440 \times 4$ , etc., ce qui est contraire à l'expérience.



**Fig. 1.**

D. Nous reviendrons dans des publications ultérieures sur des phénomènes signalés dans notre Note précédente [(1), § 4<sup>o</sup>, 7<sup>o</sup>, 8<sup>o</sup> et 9<sup>o</sup>], en ce qui concerne l'hypothèse d'un couplage entre les deux CH<sub>3</sub> de l'éther méthylique ou l'hypothèse de l'existence de bandes chaudes; nous nous limiterons ici à utiliser les résultats de M<sup>lle</sup> F. Hérail (1<sup>o</sup>) sur les composés organophosphorés pour confirmer les données précédentes. Ils permettent notamment d'écarter l'hypothèse d'un couplage entre les CH<sub>3</sub> de (CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>O; en effet, CH<sub>3</sub>OP *montre les mêmes structures que* (CH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>O.

2. COMPOSÉS ORGANOPHOSPHORÉS. — 1°  $\text{CH}_3\text{P}$  et  $\text{CH}_3\text{SP}$ . — Nous avons admis que les fréquences  $\nu(\text{CH})$  perturbées sont dues à la présence des orbitales de l'atome O (ou N). L'examen de composés du type  $\text{CH}_3\text{P}$  confirme notre hypothèse : *L'absence des atomes O ou N se traduit par l'absence des fréquences  $\nu(\text{CH} \leftarrow)$  perturbées*; seuls apparaissent 2915 et 2995  $\text{cm}^{-1}$  environ (écart 80  $\text{cm}^{-1}$  environ) pour les composés  $\text{CH}_3\text{P}$ .



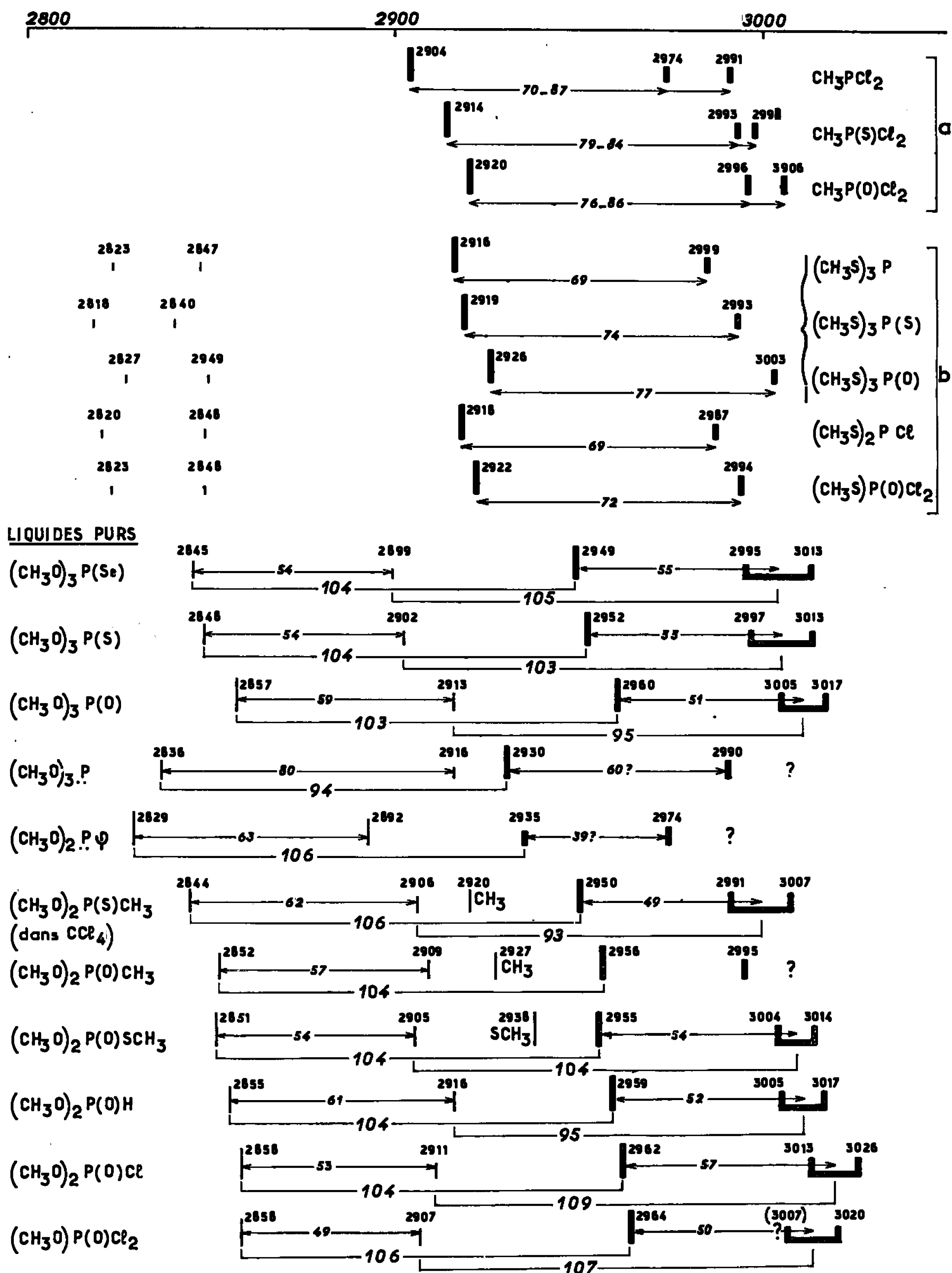


Fig. 2.

(D'après les résultats de M<sup>lle</sup> F. Hérail.)

— Le cas de  $\text{CH}_3\text{SP}$  semble analogue au précédent. Il reste cependant à interpréter de faibles bandes voisines de  $2825$  et  $2840\text{ cm}^{-1}$  (fig. 2), qu'on avait attribuées à l'harmonique  $2\delta$ ; d'ailleurs  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  solide appelle également des recherches complémentaires.



2°  $\text{CH}_3\text{OP}$ . — La Note de M<sup>lle</sup> F. Hérail se rapportant à des liquides purs ou des solutions, il sera nécessaire de préciser ces données par une étude détaillée des solides à basse température. Mais, dès maintenant, les nombreuses régularités indiquées sur la figure 2 confirment bien l'existence des fréquences  $\nu(\text{CH})$  et  $\nu(\text{CH} \leftarrow)$  perturbé dans des cas où l'on peut exclure tout couplage entre les  $\text{CH}_3$ .

3° *Composés azotés*  $\text{CH}_3\text{NP}$ . — Les composés organophosphorés  $\text{CH}_3\text{NP}$  montrent également, sous réserve de mesures ultérieures à basse température, des écarts constants [(<sup>\*</sup>), (<sup>°</sup>)].

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(<sup>1</sup>) R. FREYMAN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2637; *Colloque Cagliari Sassari*, septembre 1964.

(<sup>2</sup>) A. LE ROY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6077; 261, 1965, p. 4022; 262, série C, 1966, p. 689.

(<sup>3</sup>) M<sup>lle</sup> M. T. FOREL, *Thèse*, Bordeaux, 1962.

(<sup>4</sup>) J. PERCHARD, M. T. FOREL et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 632-667.

(<sup>5</sup>) M. J. BUTTLER et D. C. Mc KEAN, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 465 et 1387.

(<sup>6</sup>) M<sup>me</sup> E. TAILLANDIER et M. TAILLANDIER, *Comptes rendus*, 57, 1963, p. 1522.

(<sup>7</sup>) J. LE BRUMANT et MARSAULT, Communication personnelle.

(<sup>8</sup>) M<sup>lle</sup> F. HÉRAIL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 22.

(<sup>9</sup>) M<sup>lle</sup> F. HÉRAIL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1624.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,  
Physique expérimentale moléculaire,  
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du méthyle de composés organophosphorés : Groupement CH<sub>3</sub>OP. Note (\*) de M<sup>lle</sup> FRANÇOISE HÉRAIL, présentée par M. Jean Lecomte.*

Étude de l'absorption infrarouge du groupement méthyle de CH<sub>3</sub>OP de composés organophosphorés : fréquences fondamentales et harmoniques de valence  $2\nu_{\text{CH}}$  et  $3\nu_{\text{CH}}$ . Comparaison avec d'autres composés organophosphorés (2).

Le tableau I groupe les résultats obtenus sur les bandes fondamentales du groupement méthyle.

Les fréquences de balancement R (1189-1179 cm<sup>-1</sup>) et les fréquences de déformation symétrique  $\delta_s$  (1455-1441 cm<sup>-1</sup>) et antisymétrique  $\delta_a$  (1463-1451 cm<sup>-1</sup>) sont très élevées, du fait de l'électronégativité de l'oxygène voisin (3).

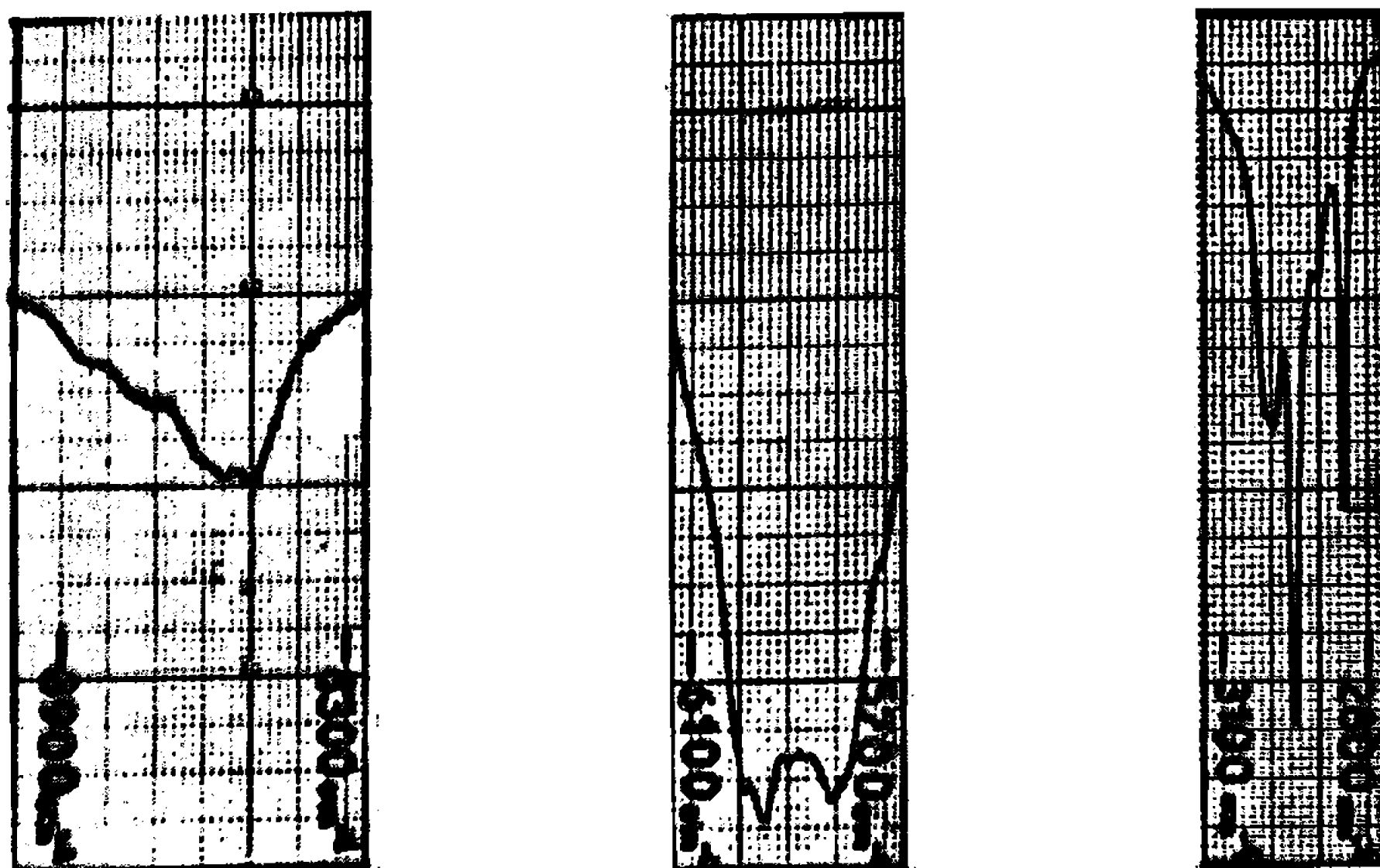
TABLEAU I.  
CH<sub>3</sub>OP (4).

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	<i>e.</i>	<i>f.</i>	<i>g.</i>	<i>h.</i>	<i>i.</i>	<i>j.</i>	<i>k.</i>
	8 846	8 840	8 838	8 850	8 870	—	8 836	—	8 890	8 853	8 900
	—	—	8 750	—	8 774	—	—	—	—	8 756	—
	8 730	8 720	8 705	8 750	8 725	—	8 736	—	8 800	8 716	8 750
	8 634	8 604	8 598	—	—	—	8 608	—	8 620	—	8 620
	8 586	8 554	8 558	8 540	8 568	—	8 542	—	—	8 576	—
	8 525	8 500	8 500	—	8 512	—	—	—	8 550	8 510	8 555
	8 320	8 300	8 300	8 300	—	—	—	—	8 320	—	8 310
$2\nu_a$	{ 6 006	5 992	5 985	6 004	—	—	—	—	6 020	6 002	6 042
	{ 5 968	5 954	5 955	5 950	—	—	—	—	5 986	5 968	6 000
$2\nu_s,$ $\nu_a + \nu_s$	{ 5 920	5 904	5 904	5 918	—	—	—	—	5 922	5 908	5 925
	{ —	5 864	5 866	—	—	—	—	—	—	—	—
	{ 5 812	5 812	5 815	5 814	—	—	—	—	5 852	5 826	5 854
	{ —	5 786	5 782	—	—	—	—	—	5 810	5 785	5 820
	5 724	5 716	5 715	5 732	—	—	—	—	5 720	5 708	5 722
$\nu_a$	{ 3 017	3 013	3 013	3 017	3 014	3 016	—	—	3 026	3 020	—
	{ 3 005	2 997	2 995	3 005	3 004	3 000	2 995	2 990	3 013	3 003	3 020
$\nu_s$ . . . .	2 960	2 952	2 949	2 959	2 955	2 952	2 956	2 950	2 962	2 953	2 964
	2 916	2 902	2 899	2 916	2 905	2 904	2 909	2 900	2 911	2 896	2 907
	2 857	2 848	2 845	2 855	2 851	2 849	2 852	2 844	2 858	2 847	2 858
$\delta_a$	{ 1 463	1 458	1 460	1 463	1 455	1 460	1 464	1 459	1 458	1 459	1 462
	{ —	—	1 454	—	—	1 455	—	—	—	1 453	1 456
$\delta_s$ . . . .	1 450	1 442	1 442	1 454	1 444	—	1 455	1 441	1 448	1 441	1 451
R . . . .	1 189	1 182	1 181	1 185	1 182	1 182	1 185	1 180	1 184	1 179	1 185

*a*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P (O). — *b*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P (S). — *c*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P (Se). — *d*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P (O)H. — *e*, CH<sub>3</sub>SP (O) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — *f*, CH<sub>3</sub>SeP (O) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — *g*, CH<sub>3</sub>P (O) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — *h*, CH<sub>3</sub>P(S) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — *i*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P (O) Cl. — *j*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P (S) Cl. — *k*, CH<sub>3</sub>OP (O) Cl<sub>2</sub>.

Dans la région 3 100-2 800 cm<sup>-1</sup>, le spectre des composés, où le phosphore apparaît tétracoordonné (fig. 1), est analogue à celui des esters (2). La bande intense (2 962-2 950 cm<sup>-1</sup>) et le doublet (3 026-2 995 cm<sup>-1</sup>) sont



Fig. 1. —  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  (S).Fig. 2. —  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}_7$ .

attribués respectivement aux vibrations symétriques et antisymétriques de valence. Mais les attributions des bandes  $(2\,858\text{--}2\,840\text{ cm}^{-1})$  et  $(2\,916\text{--}2\,896\text{ cm}^{-1})$ , d'intensité non négligeable, restent encore discutées <sup>(1)</sup>.

Sur la figure 2, le spectre de  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} - \varphi$  <sup>(6)</sup>, où le phosphore est tricoordonné, présente, de  $3\,000$  à  $2\,800\text{ cm}^{-1}$ , quatre bandes  $(2\,974, 2\,935, 2\,892$  et  $2\,829\text{ cm}^{-1})$ . Il ressemble au spectre de  $\text{CH}_3\text{OH}$  dont la bande à  $2\,830\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée <sup>(2)</sup> à la vibration symétrique de valence.

Pour les composés pentavalents, les spectres  $2\nu$  et  $3\nu\text{ CH}_3\text{OP}$  (*fig. 1* et tableau I) présentent une analogie avec  $\text{CH}_3\text{SP}$  et  $\text{CH}_3\text{P}$ , mais sont moins bien résolus <sup>(3)</sup>.



*Comparaison des vibrations fondamentales de valence des différents groupements.* — Le tableau II compare la fréquence symétrique de valence  $\nu_{CH}$  des groupements  $CH_3P$ ,  $CH_3SP$ ,  $CH_3SeP$  <sup>(3)</sup> et  $CH_3OP$  (phosphore tétra-coordonné) au couplage  $J_{C_{13}-H}$  mesuré en résonance magnétique nucléaire par M<sup>lle</sup> G. Martin <sup>(4)</sup>.

TABLEAU II.

 $\nu_{CH}$  et  $J_{C_{13}-H}$ .

	$CH_3P(O)(OCH_3)_2$	$CH_3SP(O)(OCH_3)_2$	$CH_3SeP(O)(OCH_3)_2$	$CH_3OP(O)(OCH_3)_2$
$\nu_{CH}$ (cm <sup>-1</sup> )...	2 928	2 938	2 945	2 960
$J_{C_{13}-H}$ (Hz)...	128,5	144	146	148

Sur le tableau III des mesures approximatives de l'intensité intégrée A du massif  $\nu_{CH_3}$  (concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mole/l dans  $CCl_4$ ) montrent que :

$$A_{\nu_{CH_3}P} < A_{\nu_{CH_3}SP} < A_{\nu_{CH_3}OP}.$$

TABLEAU III.

$$A = \frac{1}{Cl} \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3100 \text{ cm}^{-1}} \log \frac{T_0}{T} d\nu \quad (\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot 10^{-5}).$$

$CH_3PCl_2$ .....	4,70	$CH_3SP(O)Cl_2$ .....	50	$CH_3OP(O)Cl_2$ .....	50
$CH_3P(S)Cl_2$ .....	10,50	$(CH_3S)_3P(S)$ .....	55	$(CH_3O)_2P(O)Cl$ .....	75
		$(CH_3S)_3P(O)$ .....	70	$(CH_3O)_3P(Se)$ .....	140
		$(CH_3S)_3P$ .....	70	$(CH_3O)_3P(S)$ .....	160
				$(CH_3O)_3P(O)$ .....	130

(\*) Séance du 23 mai 1966.

<sup>(1)</sup> R. FREYMAN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2637.

<sup>(2)</sup> M. T. FOREL, *Thèse*, Bordeaux, 1962.

<sup>(3)</sup> F. HÉRAIL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1493.

<sup>(4)</sup> G. MAVEL et G. MARTIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1703 et communication personnelle.

<sup>(5)</sup> T. TAKENAKA et R. GOTOH, *Intern. Symp. Mol. Struct. Spectr.*, Tokyo, 1962.

<sup>(6)</sup> Ces produits ont été préparés par M. Thuong (laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris), par le Centre d'Études du Bouchet et par M. Wolf (laboratoire de Chimie physique II, Toulouse).

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,  
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations du coefficient de dilatation linéaire de deux variétés de wüstite solide et ordre de leur transformation mutuelle.* Note (\*) de M. CLAUDE CAREL, transmise par M. Paul Pascal.

Les présents résultats mettent en évidence deux lois de variations du coefficient de dilatation linéaire  $\lambda_i = f(x)$  de deux variétés  $W_2$  et  $W_3$  de wüstite solide ( $\text{FeO}_x$ ) en fonction de la composition  $x$ . La variation de  $\lambda_i = f(x)$  correspondant à la variété  $W_1$  métastable pourrait être envisagée dans la zone du diagramme d'état où se situent nos expériences. La transformation allotropique  $W_2 \rightleftharpoons W_3$  est du deuxième ordre. Des essais complémentaires à plus haute température sont actuellement poursuivis.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons utilisé la méthode dilatométrique en atmosphère contrôlée, pour mettre en évidence la frontière entre les variétés 2 et 3 de wüstite solide non stœchiométrique, de formule générale  $\text{FeO}_x$ ; nous les noterons  $W_2$  et  $W_3$ . Celles-ci avaient en effet été prévues théoriquement lors d'une étude thermodynamique <sup>(2)</sup> et ont ainsi pu être confirmées.

Nous avons effectué de nouvelles mesures à l'aide de cette même méthode afin d'étudier les variations du coefficient de dilatation linéaire de  $W_2$  et  $W_3$  avec la température à composition constante pour différentes valeurs de cette composition dans l'intervalle compris entre 1,069 et 1,136. Chaque éprouvette polycristalline ne subit qu'un seul refroidissement à la vitesse de 30° h, accéléré juste en fin d'essai (100°/mn environ). Dans ces conditions, nous avons déterminé le coefficient de dilatation linéaire de l'éprouvette d'une variété donnée de wüstite, chaque fois que celle-ci était connue avec assez de certitude, d'après la position du point figuratif de l'échantillon dans le diagramme d'état de la wüstite <sup>(2)</sup> et d'après l'aspect du dilatogramme, compte tenu des phénomènes de métastabilité déjà signalés <sup>(3)</sup>.

1. *Variation du coefficient de dilatation linéaire avec la température.* — Nous n'avons pu mettre en évidence une courbure appréciable des dilatogrammes avec la température, à la précision de nos mesures, pour une variété donnée  $W_i$  de composition définie. Nous avons donc admis en première approximation que la longueur  $l$  d'une éprouvette variait linéairement avec la température selon la relation

$$l = l_0(1 + \lambda_i \theta),$$

où  $\lambda_i$  est le coefficient de dilatation linéaire et  $l_0$  la longueur de l'éprouvette à 20°C.

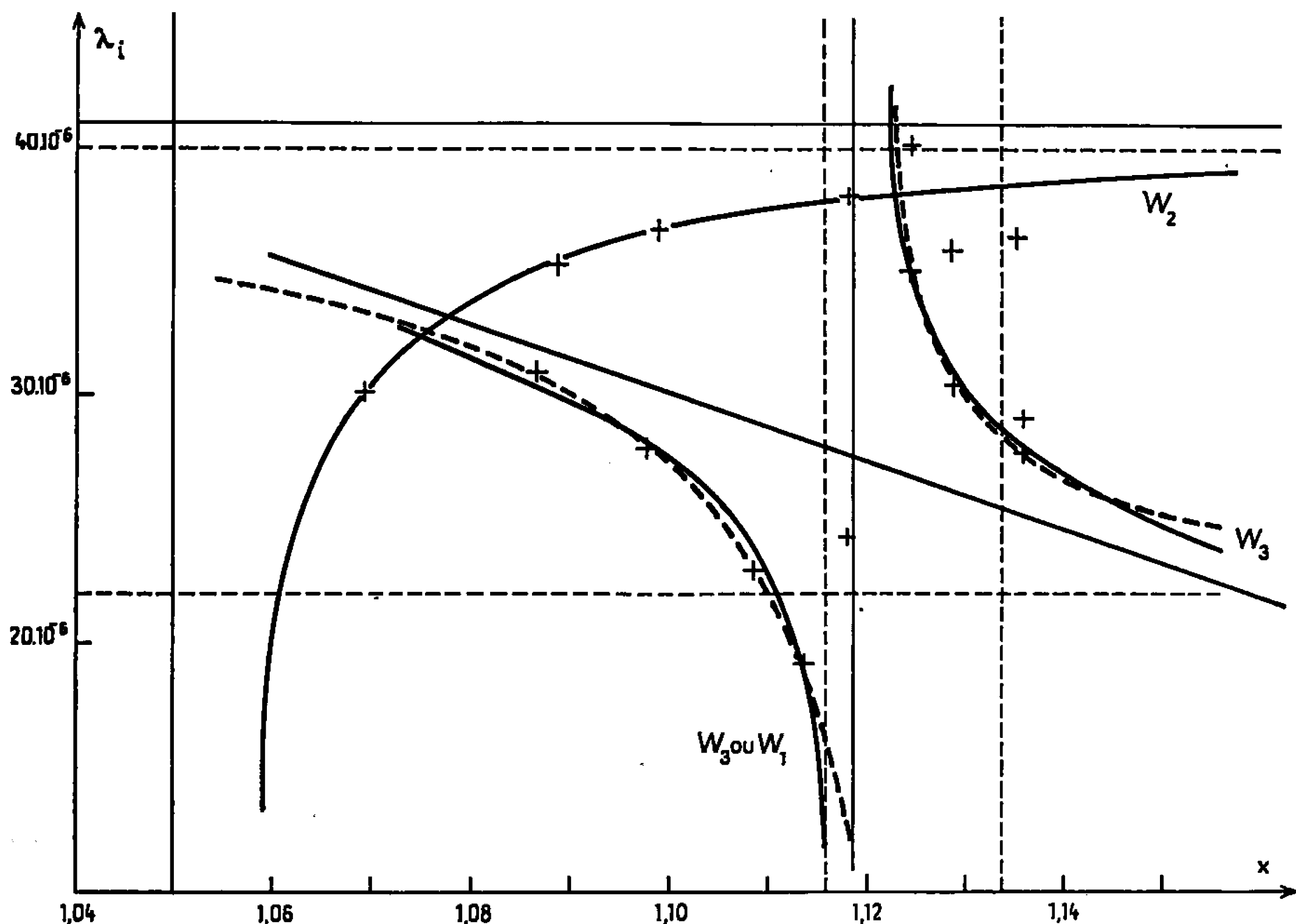
Le dilatogramme ne présente pas de discontinuité, mais seulement un point anguleux lors du passage de  $W_2$  à  $W_3$ . Le coefficient de dilatation présente une discontinuité, la dérivée première de l'enthalpie

$$\lambda \simeq \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V} \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$



libre par rapport à la pression  $V = (\partial G / \partial P)_T$  étant continue : la transformation allotropique  $W_2/W_3$  est donc du deuxième ordre <sup>(4)</sup>.

2. *Variations du coefficient de dilatation linéaire avec la composition  $x_i$ .* — Les coefficients  $\lambda_i$ , en ordonnée sur la figure, ont été déterminés à partir des dilatogrammes d'échantillons de composition connue et constante au cours de l'enregistrement, mais variable d'un échantillon à l'autre.



Variations hyperboliques  
du coefficient de dilatation linéaire d'éprouvettes polycristallines de wüstite solide ( $\text{FeO}_x$ )  
en fonction de la composition.

La composition a été calculée d'après les résultats déjà publiés <sup>(5)</sup>; elle est portée en abscisse.

Il est possible de calculer par la méthode des moindres carrés deux hyperboles de régression d'équations :

— l'une

$$(1) \quad \lambda_2 = 41 \cdot 10^{-6} + \frac{10^{-6}}{-4,806\,051x + 5,046\,790}$$

en groupant les points expérimentaux supposés relatifs à  $W_2$ ;

— l'autre

$$(2) \quad \lambda_3 = -0,136\,118 \cdot 10^{-3}x + 0,179\,835 \cdot 10^{-3} + \frac{0,487\,536 \cdot 10^{-7}}{x - 1,1188}$$

en groupant les points expérimentaux supposés relatifs à  $W_3$ .



Quatre points expérimentaux exclus de cette répartition se placent de façon satisfaisante sur les prolongements des arcs de courbe ainsi déterminés.

Les courbes correspondantes et leurs asymptotes sont représentées en traits pleins sur la figure.  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  peuvent être calculés par les équations (1) et (2) avec les intervalles de confiance  $\lambda_2 = \pm 0,61 \cdot 10^{-6}$  et  $\lambda_3 = \pm 1,85 \cdot 10^{-6}$  respectivement au seuil de probabilité de 0,05.

Les intersections de la branche d'hyperbole d'équation (1) avec les branches d'hyperbole d'équation (2) se produisent pour  $x = 1,0745$  et  $x = 1,1232$ .

Nous remarquons alors qu'à cette dernière composition correspond la température  $\theta = 1010^\circ\text{C}$  sur la frontière  $W_2/W_3$  du diagramme général de la wüstite <sup>(2)</sup>. Nous retrouvons ainsi un résultat essentiel déjà signalé <sup>(3)</sup> selon lequel la température de  $1010^\circ\text{C}$  constitue, dans le diagramme d'état, une « barrière de stabilité » au-dessus et au-dessous de laquelle les variétés  $W_2$  et  $W_3$  imposent respectivement leur type. Ce phénomène de métastabilité s'est toujours produit dans l'étude du diagramme de la wüstite [(3), (6)].

L'intersection de l'horizontale  $\theta = 1010^\circ\text{C}$  avec la frontière  $W_1/W_3$  du diagramme d'état se produit pour  $x = 1,0784$ . Cette valeur pourrait être rapprochée de la valeur  $x = 1,0745$  déterminée ci-dessus, dans l'hypothèse où la branche d'hyperbole d'équation (1) située vers les faibles compositions caractériserait non pas  $W_3$  mais  $W_1$  inattendue et métastable dans cette zone du diagramme d'état.

S'il en est ainsi, il est possible de donner une autre répartition statistique des points expérimentaux, ceux qui sont relatifs à  $W_1$  et  $W_3$  se plaçant sur deux hyperboles de régression d'équation générale

$$(3) \quad \lambda_i = A_i + \frac{1}{B_i x + C_i}$$

Le tableau suivant donne les valeurs numériques de ces coefficients ainsi que l'intervalle de confiance  $\pm \sigma_i$  avec lequel  $\lambda_i$  peut être calculé par l'équation (3) au seuil de probabilité de 0,05.

$i$ .	$A_i$ .	$B_i$ .	$C_i$ .	$\pm \sigma_i$ .
1.....	$40 \cdot 10^{-6}$	$2,335\ 522 \cdot 10^{-6}$	$-2,648\ 344 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$
2.....	41 »	$-4,806\ 051$ »	5,046 790 »	0,61 »
3.....	22 »	8,670 408 »	$-9,672\ 974$ »	4,10 »

Les deux intersections précédentes se produisent pour  $x = 1,0752$  et  $x = 1,1228$  : les courbes correspondantes et leurs asymptotes sont représentées en traits interrompus sur la figure. Elles diffèrent très peu des précédentes.



Des mesures de  $\lambda_1$ , au-dessus de la température de  $1164^\circ\text{C}$ , « barrière de stabilité » de  $W_1$  <sup>(3)</sup> inaccessibles à notre appareillage, seraient nécessaires pour compléter cette étude et permettre de préciser ce dernier point.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) C. CAREL et P. VALLET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3281.

(<sup>2</sup>) P. VALLET et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.

(<sup>3</sup>) P. VALLET, M. KLEMAN et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 136.

(<sup>4</sup>) E. BAUER, *Changement de phases*, Société de Chimie physique, 1952, p. 4.

(<sup>5</sup>) P. VALLET et P. RACCAH, *Mémoires scientifiques de la Revue de métallurgie*, 62, n° 1, 1965, p. 1.

(<sup>6</sup>) C. CAREL, *Thèse de Doctorat* (en cours de rédaction).

(Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences,  
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde de cérium dans différents fluorures et chlorures alcalins fondus.* Note (\*) de M. PIERRE MERGAULT et M<sup>me</sup> JOCELYNE GARBARZ-OLIVIER, présentée par M. Paul Pascal.

Si l'on ajoute de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  à une solution de  $\text{CrF}_3$  dans  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$  ou  $\text{KCl}$  fondu, une réaction de double-décomposition se produit qui donne du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et du fluorure de cérium. Cependant cette réaction est toujours incomplète et ne conduit que difficilement au chromite de cérium que dans le cas où le solvant est  $\text{NaF}$  (on n'a alors que très peu de chromite). De plus, la réaction s'accompagne d'une réaction d'oxydoréduction, l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  passant à l'état  $\text{Ce}^{3+}$ , ce qu'on peut interpréter en supposant un dégagement d'oxygène ou de fluor.

Nous avons étudié les réactions obtenues par addition d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  à une solution de fluorure de chrome  $\text{CrF}_3$  dans divers halogénures alcalins fondus et nous avons, pour ce travail, adopté la technique expérimentale utilisée jusqu'à présent pour étudier ce type de réaction <sup>(1)</sup>.

1. *Essais de dissolution de l'oxyde de cérium dans  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$  fondus.* — Nous avons étudié le comportement de  $\text{CeO}_2$  dans les conditions opératoires des réactions de double-décomposition : l'oxyde est ajouté seul au solvant fondu. Les bains obtenus dans les quatre cas ont, après refroidissement, le même aspect et se composent de la masse translucide du solvant et d'un précipité d'oxyde sous forme d'inclusions blanches ou bleu pâle. Les divers radiogrammes effectués par la méthode des poudres de Debye-Scherrer à partir de ces bains ont confirmé cette constitution, mais de plus ont généralement présenté un petit nombre de raies supplémentaires de faible intensité qui n'ont pas été identifiées. On peut cependant affirmer que si des réactions existent entre le solvant et l'oxyde, elles ne sont que très partielles et la majeure partie de l'oxyde précipite.

Quand on prend pour solvant le fluorure de sodium, le précipité obtenu est bleu pâle. On sait effectivement <sup>(2)</sup> qu'on peut obtenir par réduction de  $\text{CeO}_2$  une série d'oxydes de composition intermédiaire entre  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , ceux dont la formule est comprise entre  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_4\text{O}_7$  ( $2\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) étant bleus. Donc, dans  $\text{NaF}$  fondu,  $\text{CeO}_2$  est partiellement réduit. Il semble que le solvant ait une influence : si l'oxyde est porté seul, en creuset de graphite, à la température de  $1000^\circ\text{C}$ , l'oxyde reste blanc.

Cette réduction a parfois été observée dans  $\text{LiF}$  et il est possible que nous l'ayons obtenue, à un degré moindre, dans les autres solvants : l'analyse radiocristallographique ne permet pas d'en décider, tous les oxydes de cérium dont la formule est intermédiaire entre  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_4\text{O}_7$  fournissant le même radiogramme <sup>(3)</sup>.

2. *Préparation et calcul des raies du chromite de cérium,  $\text{CeCrO}_3$ .* — La formation éventuelle du chromite étant l'un des aspects des réactions



étudiées, il importait de savoir le déceler. Le chromite de cérium a une structure type pérovskite à déformation orthorombique : toutes les raies peuvent être indexées en considérant une maille cubique double de la maille pérovskite simple, ce qui donne  $a = 7,78 \text{ \AA}$  <sup>(4)</sup>. C'est cette valeur que nous avons adoptée pour calculer les distances interréticulaires.

Nous avons préparé le chromite de cérium par une méthode inspirée de celle de A. Wold et R. Ward <sup>(5)</sup>, en chauffant un mélange intime des deux oxydes de chrome et de cérium. La réaction qui s'écrit ici :



s'obtient difficilement. Nous l'avons obtenue partiellement après avoir chauffé le mélange 7 h en creuset de graphite à 900°C. Les raies fournies par le radiogramme des poudres du chromite ainsi préparé correspondent à celles prévues par le calcul <sup>(6)</sup>.

3. *Essais de réactions de double-décomposition.* — Pour chaque solvant, nous avons fait deux expériences correspondant, l'une à un excès d'oxyde, l'autre à un excès de fluorure de chrome par rapport aux quantités stœchiométriques correspondant aux schémas réactionnels [(1) et (2) ci-dessous].

L'étude des produits de réaction s'effectuant aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, nous avons cherché une méthode permettant d'éliminer l'oxyde de cérium n'ayant pas réagi des poudres à analyser, ce qui facilite l'interprétation des clichés. On parvient à une mise en solution complète et rapide de  $\text{CeO}_2$  en opérant en milieu acide en présence d'hydroquinone <sup>(7)</sup>. D'autres essais effectués en présence d'autres réducteurs n'ont pas donné de résultat appréciable. Cette méthode nous a fourni par ailleurs un test commode pour déceler la présence de  $\text{CeO}_2$ .

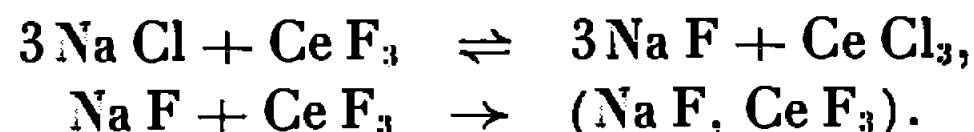
L'aspect des bains et la composition qu'en révèle l'analyse aux rayons X sont sensiblement les mêmes quels que soient les solvants utilisés. La partie supérieure des bains contient, outre le solvant, du fluorure de cérium trivalent  $\text{CeF}_3$ ; elle est toujours plus ou moins colorée en vert par de faibles quantités de  $\text{CrF}_3$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le bas des bains est constitué par un précipité vert foncé de sesquioxyde de chrome avec des inclusions blanches ou bleu pâle d'oxyde de cérium.

La réaction est toujours incomplète : le précipité de  $\text{CeO}_2$  est observé même si l'on opère avec un excès de fluorure de chrome. Le précipité de sesquioxyde de chrome est le plus net dans le cas d'un défaut de  $\text{CrF}_3$ , et il s'observe beaucoup mieux dans KCl et LiF que dans NaF et NaCl.

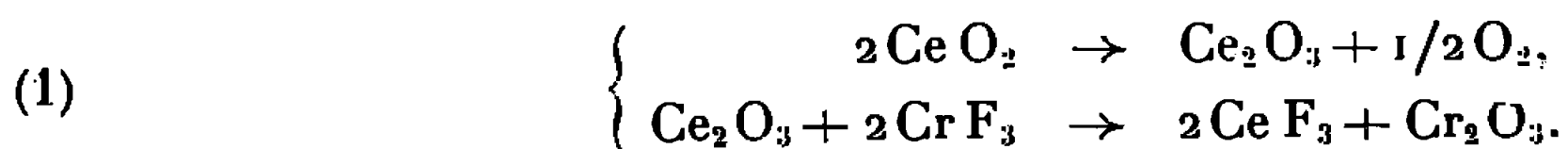
Dans les bains obtenus avec NaF, on ne retrouve pas  $\text{CeF}_3$ , mais un corps identifié comme étant un fluorure double de sodium et de cérium. En effet, il régénère  $\text{CeF}_3$  par action de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on a une correspondance partielle mais certaine <sup>(8)</sup> entre la série des raies qu'il donne aux rayons X et celles qui sont répertoriées pour un fluorure double de formule  $\text{NaF}, \text{CeF}_3$  <sup>(8)</sup>. On trouve aussi partiellement ce fluorure double dans les bains obtenus avec le chlorure de sodium



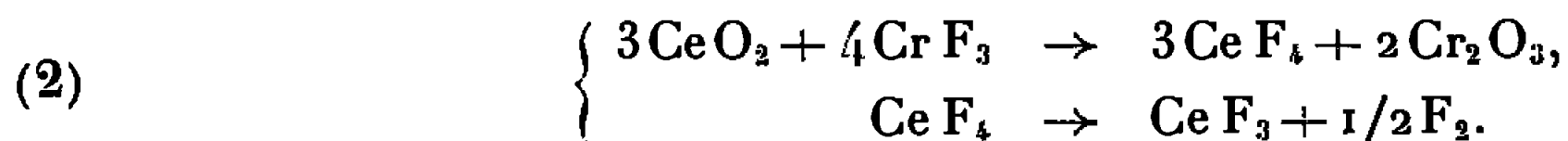
comme solvant, il y coexiste avec  $\text{CeF}_3$ . Sa présence peut être expliquée, dans ce cas, par la réaction :



L'interprétation des réactions de double-décomposition obtenues peut se faire de deux manières au moins. Dans une première hypothèse, on peut envisager que l'oxyde de cérium donne d'abord du sesquioxyde de cérium, lequel conduit ensuite au fluorure de cérium trivalent, ce qui se traduit par le schéma



Nous avons pu vérifier effectivement l'existence de la première étape de cette réaction, indépendamment de la deuxième, dans le fluorure de sodium fondu; elle n'est que partielle et son existence n'a pu être vérifiée dans les autres solvants. Ce résultat est donc insuffisant pour nous faire adopter ce premier schéma réactionnel. Dans une deuxième hypothèse, on peut envisager que le bioxyde de cérium réagit sur le fluorure de chrome pour donner du fluorure de cérium tétravalent, lequel se décomposerait ensuite en fluorure trivalent, d'où le schéma :



On aurait la réaction de double-décomposition obtenue habituellement <sup>(1)</sup>, mais  $\text{CeF}_4$ , instable dans les conditions opératoires se décomposerait en trifluorure et fluor.

Enfin, la coexistence de sesquioxyde de chrome et de bioxyde de cérium dans les bains n'a pas donné lieu à la formation de chromite de cérium, sauf peut-être dans le cas où le fluorure de sodium est employé comme solvant : dans ce cas, et pour un excès d'oxyde de cérium, les radiogrammes obtenus contiennent les deux raies les plus intenses du chromite.

*Conclusion.* — L'addition de bioxyde de cérium à une solution de fluorure de chrome trivalent dans un des quatre halogénures alcalins (maintenus fondus au voisinage de leurs points de fusion) que nous avons étudiés (soit environ 780°C pour le chlorure de potassium, 800°C pour le chlorure de sodium, 870°C pour le fluorure de lithium et 1000°C pour le fluorure de sodium), donne lieu à une réaction de double-décomposition avec précipitation dans le bain de sesquioxyde de chrome et formation de fluorure de cérium trivalent qui reste, soit dissous dans le solvant (cas du KCl et du LiF), soit combiné avec le solvant, entièrement dans le cas du fluorure de sodium, partiellement dans le cas du chlorure de sodium (dans ces deux derniers cas, il se forme le fluorure double  $\text{NaF}, \text{CeF}_3$ ). Nous en concluons que, dans ces milieux, le bioxyde de cérium est plus



soluble que le sesquioxyde de chrome et qu'il y est ionisé, au moins partiellement, dans la limite de cette solubilité.

Le chromite de cérium ne se formant qu'en très petite quantité, et dans le cas seulement où le fluorure de sodium est employé comme solvant, il en résulte que les oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CeO}_2$  n'ont que peu d'affinité l'un pour l'autre dans ces milieux et pour ces températures.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 485; 239, 1954, p. 1215; 250, 1960, p. 702.

(2) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, VII, fasc. 2, rédigé par M. BOUSSIÈRES, M<sup>me</sup> GAUME-MAHN, M<sup>lle</sup> HENRY LA BLANCHETAIS, MM. LORIERIS et TROMBE.

(3) RIENACKER et BIRKENSTAEDT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 99.

(4) F. BERTAUT et F. FORRAT, *J. Phys. Rad.*, 17, n° 2, 1956, p. 129.

(5) A. WOLD et R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1, n° 76, 1954, p. 1029.

(6) J. GARBARZ-OLIVIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.

(7) MARINO, *Gazz. Chim. Ital.*, 73, 1951, p. 488.

(8) *Index to the X-Ray Powder Data File*, A. S. T. M., 1963.

(Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagramme de solubilité du système benzène-*n*-heptane et étude de ses fonctions thermodynamiques.* Note (\*) de MM. **BERNARD LOISELEUR**, **PAUL CLECHET** et **JEAN-CLAUDE MERLIN**, présentée par M. Georges Champetier.

A l'aide des diagrammes de changement de phase solide-liquide et liquide-vapeur du système benzène-*n*-heptane, les auteurs se sont attachés à trouver des expressions algébriques permettant de représenter les différentes grandeurs thermodynamiques de ce système à l'état liquide.

L'exploitation du diagramme de solubilité d'un système binaire éloigné de l'idéalité, combinée avec l'exploitation de son diagramme ébullioscopique ou tonométrique, permet parfois d'approcher avec une bonne précision les lois régissant les variations des coefficients d'activité des espèces en

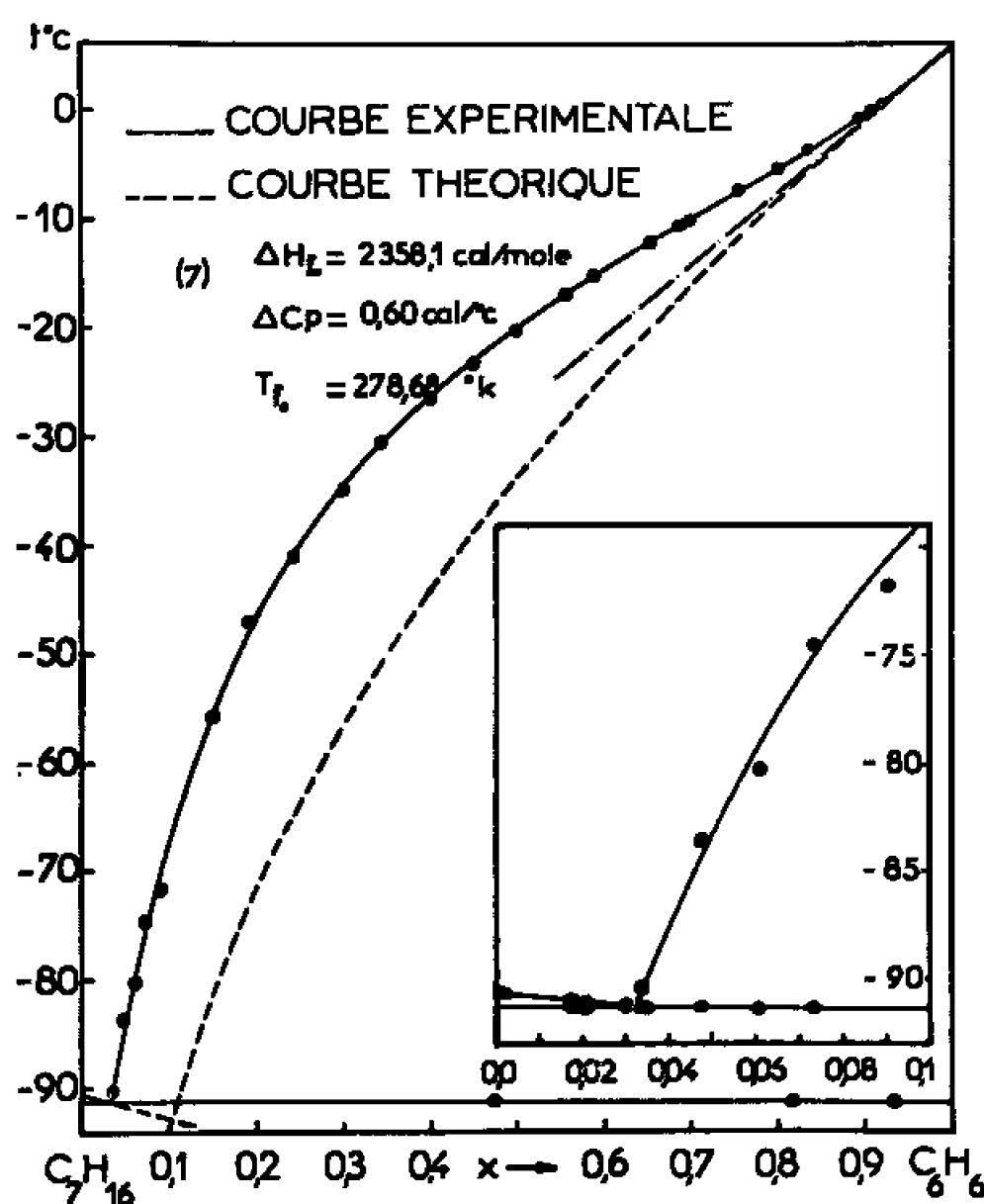


Fig. 1.

solution en fonction de la température et de la composition. C'est donc un moyen d'atteindre, sans mesures calorimétriques, les grandeurs thermodynamiques d'excès du mélange liquide.

Le diagramme benzène-*n*-heptane a été établi par la méthode des cristallisations commençantes. Les températures sont repérées à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine et d'un dispositif cryoscopique que nous avons déjà décrit (<sup>1</sup>). Les produits sont du *n*-heptane Prolabo bidistillé en atmosphère sèche ( $t_f = -90,67^\circ\text{C}$ ) et du benzène R. P., également bidistillé ( $t_f = +5,46^\circ\text{C}$ ), mais débarrassé auparavant du thiophène par agitation avec de l'acide sulfurique concentré. L'élimination du



thiophène, vérifié par le test à l'isatine <sup>(2)</sup>, est destinée à éviter la formation de solutions solides entre ce produit et le benzène. L'étude des parties extrêmes du diagramme sera exposée au cours d'une autre publication. La composition de l'eutectique ( $x_e = 0,033$ ) a été déterminée avec une grande précision (*fig. 1*) par construction graphique grâce à la sensibilité extrême de notre repérage thermométrique. Il en a été de même de sa température de cristallisation ( $-91,275^\circ\text{C}$ ) pour des fractions molaires  $x$  en benzène allant de  $x = 0,017$  à  $x = 0,934$ .

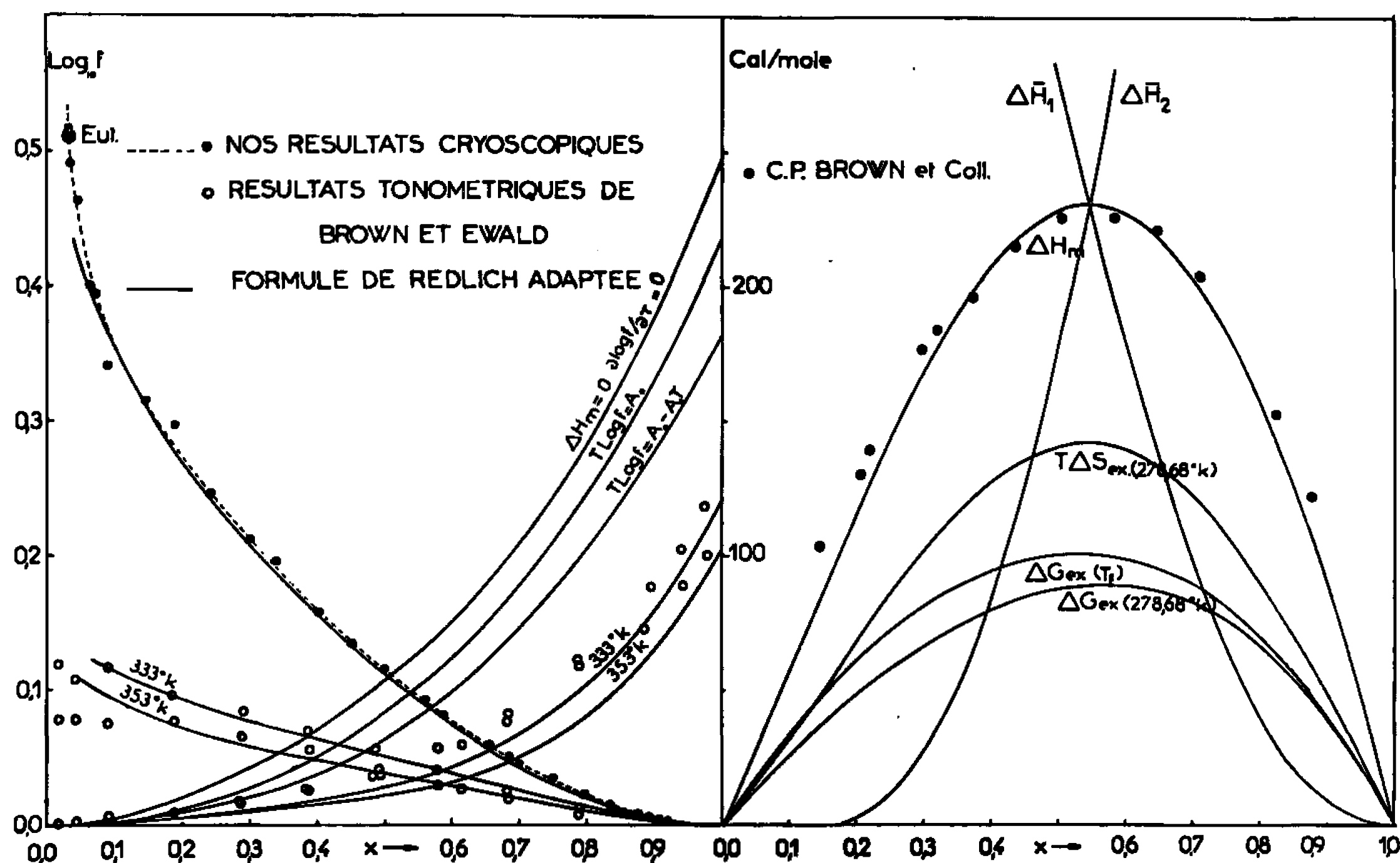


Fig. 2.

L'application de la formule de Schröder-Van Laar <sup>(3)</sup> permet le calcul de  $\log_{10} f_1$  à la température de dépôt. Les valeurs de  $\log_{10} f_1$  du benzène et de  $t_f$  pour des valeurs rondes de  $x$  sont groupées ci-dessous :

$x$	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\log_{10} f_1$	$x$	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\log_{10} f_1$
0,0333 (e).....	-91,275 (e)	0,511 (e)	0,50.....	-20,2	0,114
0,05.....	-84,0	0,440	0,55.....	-17,4	0,095
0,10.....	-67,2	0,355	0,60.....	-14,6	0,0775
0,15.....	-55,6	0,309	0,65.....	-12,1	0,0610
0,20.....	-46,6	0,271	0,70.....	-9,7	0,0470
0,25.....	-40,2	0,240	0,75.....	-7,4	0,0340
0,30.....	-34,8	0,211	0,80.....	-5,2	0,0225
0,35.....	-30,1	0,184	0,85.....	-3,0	0,0125
0,40.....	-26,4	0,158	0,90.....	-0,40	0,0050
0,45.....	-23,2	0,135	0,95.....	+2,42	0,0015

Le diagramme (*fig. 1*) montre que les solutions riches en benzène présentent un écart positif prononcé à la loi de Raoult (eutectique théorique,  $x_e \sim 0,102$ ,  $t_e \sim -92,8$ ). Pour des mélanges plus riches en heptane que l'eutectique les coefficients d'activité de l'heptane sont égaux à 1.



Les résultats tonométriques de Brown et Ewald <sup>(\*)</sup> prouvent que  $G_{\text{ex}}$  varie avec la température. Pour calculer le coefficient d'activité symétrique de l'heptane par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem on ne peut donc pas admettre que la solution est régulière et  $T \log_{10} f$  constant. Il faut donc trouver une autre représentation algébrique de  $\log_{10} f_1$ . Celle des auteurs déjà cités (établie de  $+60$  à  $+80^\circ\text{C}$ ) ne convient qu'imparfaitement dans une gamme de température aussi étendue ( $-90$  à  $+80^\circ\text{C}$ ). Il est préférable d'utiliser la formule souple de Redlich <sup>(5)</sup> avec une représentation en fonction de la température du type  $T \log_{10} f = A_0 - A_1 T$  :

$$(1) \quad 4,576 T \log_{10} f_1 = (1-x)^2 [B_0 - B_1 T + (C_0 - C_1 T) (4x-1) + (D_0 - D_1 T) (2x-1) (6x-1)],$$

$$(2) \quad 4,576 T \log_{10} f_2 = x^2 [B_0 - B_1 T + (C_0 - C_1 T) (4x-3) - (D_0 - D_1 T) (2x-1) (6x-5)].$$

Les résultats de Brown et Ewald combinés avec nos propres résultats donnent  $B_0 = 914,8$ ,  $B_1 = 2,024$ ,  $C_0 = 219,3$ ,  $C_1 = 0,448$ ,  $D_0 = -170$ ,  $D_1 = -0,681$ . La figure 2 (a) permet d'évaluer les erreurs considérables qu'on commet en intégrant l'équation de Gibbs-Duhem soit en négligeant  $\partial \log f / \partial T$  (solutions athermiques) soit en supposant arbitrairement, comme cela se fait couramment, la solution régulière.

Les grandeurs thermodynamiques d'excès se déduisent aisément des égalités (1) et (2).

$$(3) \quad G_{\text{ex}} = x(1-x) [B_0 - B_1 T + (C_0 - C_1 T) (2x-1) + (D_0 - D_1 T) (2x-1)^2],$$

$$(4) \quad S_{\text{ex}} = - \frac{\partial G_{\text{ex}}}{\partial T} = x(1-x) [B_1 + C_1 (2x-1) + D_1 (2x-1)^2],$$

$$(5) \quad \Delta H_m = x \Delta \bar{H}_1 + (1-x) \Delta \bar{H}_2 = x(1-x) [B_0 + C_0 (2x-1) + D_0 (2x-1)^2],$$

$$\Delta \bar{H}_1 = -4,576 T^2 \frac{\partial \log f_1}{\partial T}, \quad \Delta \bar{H}_2 = -4,576 T^2 \frac{\partial \log f_2}{\partial T}.$$

En adoptant ce mode de représentation ( $T \log_{10} f = A_0 - A_1 T$ ) nous supposons donc que la chaleur de mélange est indépendante de la température tout comme pour une solution régulière. La figure 2 (b), qui montre la très bonne concordance obtenue entre les valeurs déduites de la formule (5) et les mesures calorimétriques de Brown, Mathieson et Thynne <sup>(6)</sup> à  $20^\circ\text{C}$ , constitue une justification très satisfaisante de ce mode de représentation des coefficients d'activité pour des solutions relativement peu éloignées de la régularité ( $B_1, C_1$  et  $D_1$  faibles).

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) P. CLECHET et J. C. MERLIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2644-2658.

(2) M. P. MATHIEU, *Mémoire Acad. Roy. Belge, Classe Sc.*, 28 (2), n° 1639, 1953, p. 1-224.

(3) I. PRIGOGINE et R. DEFAY, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950.

(4) I. BROWN et A. H. EWALD, *Austr. J. Se. Res.*, A, 4, 1951, p. 198.

(5) O. REDLICH, A. T. KISTER et C. E. TURNQUIST, *Chem. Engn. Progress. Symposium Ser.*, 48, n° 2, 1952, p. 49-61.

(6) C. P. BROWN, A. R. MATHIESON et J. C. J. THYNNNE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 4141.

(7) G. D. OLIVER, M. EATON et H. M. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 10, 1948, p. 1502.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du 11-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul semi-empirique de l'énergie de dispersion d'un liquide.* Note (\*) de MM. JEAN BARRIOL et PHILIPPE DE MONTGOLFIER, présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode simple d'évaluation de l'énergie de dispersion dans un liquide pur permet de relier la chaleur de vaporisation à l'énergie de transition électronique de la molécule. Les résultats expérimentaux sont représentés d'une manière très satisfaisante dans le cas des cinq liquides considérés ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ).

Le calcul de l'énergie d'interaction de deux molécules non polaires fait intervenir les moments dipolaires instantanés  $\vec{\mu}$  de ces molécules qui sont soumis à des fluctuations rapides. Ces mêmes moments dipolaires interviennent dans la théorie de la polarisabilité électrique, de sorte qu'on peut espérer parvenir au calcul de cette énergie d'interaction par une méthode purement classique en considérant le moment instantané  $\vec{\mu}$  de l'une des molécules, l'autre étant traitée comme un système polarisable, de polarisabilité  $\alpha$ . Cette seconde molécule est soumise au champ  $\vec{E}$  produit par le dipôle  $\vec{\mu}$  de la première, soit

$$\vec{E} = -\frac{\vec{\mu}}{r^3} + \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5}.$$

L'énergie d'interaction  $W$  a pour valeur

$$W_0 = -\frac{1}{2}\alpha\bar{E}^2 = -\frac{\alpha}{2r^6}\left[\bar{\mu}^2 + \frac{3}{r^2}(\overline{(\vec{\mu} \cdot \vec{r})^2})\right].$$

La moyenne d'orientation introduit un facteur 1/3 et l'on obtient, en définitive

$$W_0 = -\frac{\alpha\bar{\mu}^2}{r^6}.$$

La moyenne quadratique du moment instantané peut être exprimée <sup>(1)</sup> en fonction de la polarisabilité  $\alpha$  et de l'énergie  $\Delta E$  de la transition supposée unique à partir de l'état fondamental de la molécule

$$\bar{\mu}^2 = 3e^2\bar{X}^2 = \frac{3}{2}\alpha\Delta E,$$

d'où

$$W_0 = -\frac{3\alpha}{2}\Delta E.$$

Nous retrouvons la formule classique <sup>(2)</sup> de London, mais avec un coefficient deux fois plus élevé. Nous ne chercherons pas à approfondir la raison de ce désaccord mais nous proposons d'utiliser ce résultat pour étendre ce calcul à l'étude de l'interaction d'une molécule non polaire



avec son entourage à l'état liquide, en éludant la théorie quantique qui semble inextricable.

Une telle extension paraît autorisée du fait que les forces sont exactement de même nature que dans le cas des molécules prises deux à deux, l'intérêt de la méthode étant que le problème semble peu abordable du point de vue quantique alors que sa solution classique est connue par la méthode d'Onsager.

Le modèle considéré est alors le suivant : le dipôle fluctuant  $\vec{\mu}$  est supposé enrobé dans un milieu polarisable continu : l'énergie d'interaction du dipôle et du diélectrique est alors donnée par la relation classique <sup>(3)</sup> :

$$W_1 = -\frac{1}{2} g \overline{\mu^2},$$

$$g = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \frac{1}{a^3},$$

car le dipôle  $\vec{\mu}$  oscille à très haute fréquence. Avec la même évaluation de  $\overline{\mu^2}$  que dans l'étude précédente, on obtient

$$W_1 = -\frac{3}{2} \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \Delta E.$$

Nous sommes conduits, comme il a été dit, à considérer que ce résultat doit être deux fois trop élevé, d'où, en définitive

$$W'_1 = -\frac{3}{4} \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \Delta E$$

qui doit être comparé à l'énergie molaire de vaporisation dans le cas d'un liquide pur non polaire :

$$U = L - RT.$$

Nous avons estimé  $\Delta E$  en égalant  $W'_1$  et  $U$  calculés à partir des tables de Landolt-Bornstein :

Corps étudié.	T (°K).	n.	H (kcal/mole).	$\Delta E$ (eV).	$\lambda_{cal}$ ( $\mu$ ).	I (eV).
CCl <sub>4</sub> .....	283	1,463 9	7,79	7,2	0,173	11,47
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .....	298	1,497 33	8,08	6,6	0,189	9,245
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> .....	288	1,360 58	6,5	8,7	0,143	10,37
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> .....	298	1,423 5	7,9	8,3	0,151	9,88

La longueur d'onde de la transition ainsi calculée à partir de l'énergie de vaporisation est de l'ordre de grandeur attendu. Par contre, l'utilisation du potentiel d'ionisation comme évaluation de  $\Delta E$ , auquel on se réfère habituellement dans la relation de London, semble une approximation nettement moins bonne. On notera d'ailleurs qu'on a bien dans les exemples considérés :  $\Delta E < I$ , conformément aux données habituelles de la spectroscopie. C'est seulement dans le cas des carbures saturés que l'approximation  $\Delta E = I$  peut être adoptée.



Nous avons essayé d'utiliser cette même relation dans le cas de l'acétone en calculant  $W'_1$  à partir de la transition expérimentale déterminée par le spectre d'absorption ultraviolette. Pour passer à l'énergie de vaporisation, il faut ajouter la contribution des interactions dipôle-dipôle (Keesom) et dipôle-dipôle induit (Debye), qui peut être déduite par un calcul classique <sup>(3)</sup>. On obtient ainsi

$$U = L - RT = |W'_1| + \frac{1}{2} \frac{g\mu^2}{1 - g\alpha}.$$

Les données utilisées sont les suivantes, à 25°C :

$$\frac{1}{2} \frac{g\mu^2}{1 - g\alpha} = 2,4 \text{ kcal/mole.}$$

$\lambda \simeq 0,150 \mu$ , cette dernière valeur correspondant à la transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  qui est de force d'oscillation voisine de l'unité. On en déduit  $|W'_1| = 4,9 \text{ kcal/mole}$ , d'où une valeur calculée de l'énergie totale d'interaction de 7,3 kcal/mole, en excellent accord avec la valeur expérimentale

$$U = L - RT = 7,1 \text{ kcal/mole.}$$

*En conclusion*, la relation proposée qui correspond à un coefficient numérique près à celle de Linder <sup>(4)</sup>, déduite par des considérations purement classiques, semble relier, d'une manière très satisfaisante, les données diélectriques et optiques à l'énergie de cohésion. On notera que la méthode utilisée conduit à éluder une théorie quantique extrêmement difficile puisque cette théorie doit tenir compte des interactions de toutes les molécules deux à deux, ce qui est insuffisant et que le problème quantique doit traiter à la fois l'ensemble des molécules sans séparation. Le passage par la théorie classique résout cette difficulté en tenant compte de toutes les interactions par le modèle de Onsager.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) J. BARRIOL, *Éléments de Mécanique quantique*, Masson, Paris, 1966.

(2) F. LONDON, *Z. Physik*, 63, 1930, p. 245.

(3) C. J. F. BOTTCHER, *Theory of Electric polarisation*, Elsevier, 1952.

(4) B. LINDER, *J. Chem. Phys.*, 1960, p. 668.

(Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences,  
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Lois empiriques de vitesse dans les réactions hypergoliques du type liquide-solide*. Note (\*) de MM. MICHEL L. BERNARD, MICHEL GRANET et M<sup>lle</sup> DANIELE VEYSSIÈRE, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié l'influence de facteurs de surface sur le délai d'inflammation de combustibles solides associés à l'acide nitrique. On a notamment observé une loi empirique reliant le délai d'inflammation au diamètre initial des grains.

L'un de nous (1) a déjà signalé l'importance des phénomènes de surface dans la réaction hypergolique. L'objet de cette Note est de préciser quantitativement cette influence en l'absence de phénomène d'absorption.

A cet effet, des mesures de délais d'inflammation ont été effectuées sur deux composés organiques associés à l'acide nitrique fumant (densité : 1,50) : la paraphénylènediamine et la furfuraldazine. Le délai d'inflammation a été repéré, soit par la méthode dite « à la goutte », soit à l'aide du dispositif à piston (1).

— « L'appareil à la goutte » se compose essentiellement d'un tube étalonné permettant de projeter une quantité connue du constituant liquide dans une coupelle contenant le corps solide. Le repérage du temps qui s'écoule entre l'arrivée de la goutte sur le solide et le moment de l'inflammation se fait à l'aide de deux cellules photoélectriques reliées à un chronographe électronique.

— Le dispositif à piston est constitué d'un piston creux, mobile à fond conique percé de quatre petits orifices : ce piston coulisse dans un alésage cylindrique également à fond conique. Le comburant liquide est placé dans le fond de l'alésage et se trouve injecté sur le solide à l'intérieur du piston lors de sa chute. Une électrode de contact repère le moment de l'injection et une cellule photoélectrique calée dans le haut du piston détecte l'apparition de la flamme. Le dispositif de mesure est connecté directement à un oscillographe sur l'écran duquel on enregistre le phénomène.

Différentes inflammations hypergoliques ont été réalisées sur des échantillons de combustibles solides, soit cristallisés en masse sous forme de galettes circulaires de 4,5 cm de diamètre, soit réduits en poudre fine. En opérant à l'aide de « l'appareil à la goutte », on obtient les résultats groupés dans le tableau I.

On constate que les délais d'inflammation, ainsi que leur dispersion sont fortement diminués par la division du solide.

Ces résultats s'expliquent par une augmentation importante de la surface réactionnelle et par une meilleure définition de celle-ci pour les solides en poudre.



TABLEAU I.

Combustibles.	Solide cristallisé en masse.		Solide réduit en poudre.	
	Délai moyen (ms).	Dispersion (%).	Délai moyen (ms).	Dispersion (%).
Paraphénylènediamine.....	203	60	29	13
Furfuraldazine.....	368	80	105	10
Furfurylidèneaniline.....	891	26	633	29
Orthotolidine.....	1495	90	150	6

De même, le dépolissage de la surface du solide cristallisé (par passage au papier de verre par exemple) entraîne une diminution des délais d'inflammation et de leur dispersion.

L'étude de l'influence de la granulométrie des poudres sur le délai d'inflammation a pu être faite sur deux combustibles solides hypergoliques avec l'acide nitrique pour lesquels la pulvérisation et le tamisage ont été possibles. Les poudres ainsi sélectionnées ont leur diamètre compris entre deux valeurs voisines.

Les résultats obtenus à l'aide de l'appareil « à la goutte » sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Diamètre des grains ( $\mu$ ).	Paraphénylène- diamine.	Furfural- dazine.
	Délai moyen (ms).	Délai moyen (ms).
1000-800.....	112	322
800-400.....	88	223
400-315.....	68	172
315-200.....	58	145
200-160.....	52	120
160-100.....	41	—
100- 80.....	34	95
80- 50.....	29	—

Pour la paraphénylènediamine, on obtient la relation empirique suivante :

$$\tau = 3,6 d^{\frac{1}{2}} \quad (\text{fig. 1}),$$

$\tau$ , délai d'inflammation exprimé en millisecondes;

$d$ , diamètre des grains exprimé en microns.

Pour la furfuraldazine, la loi est du même type

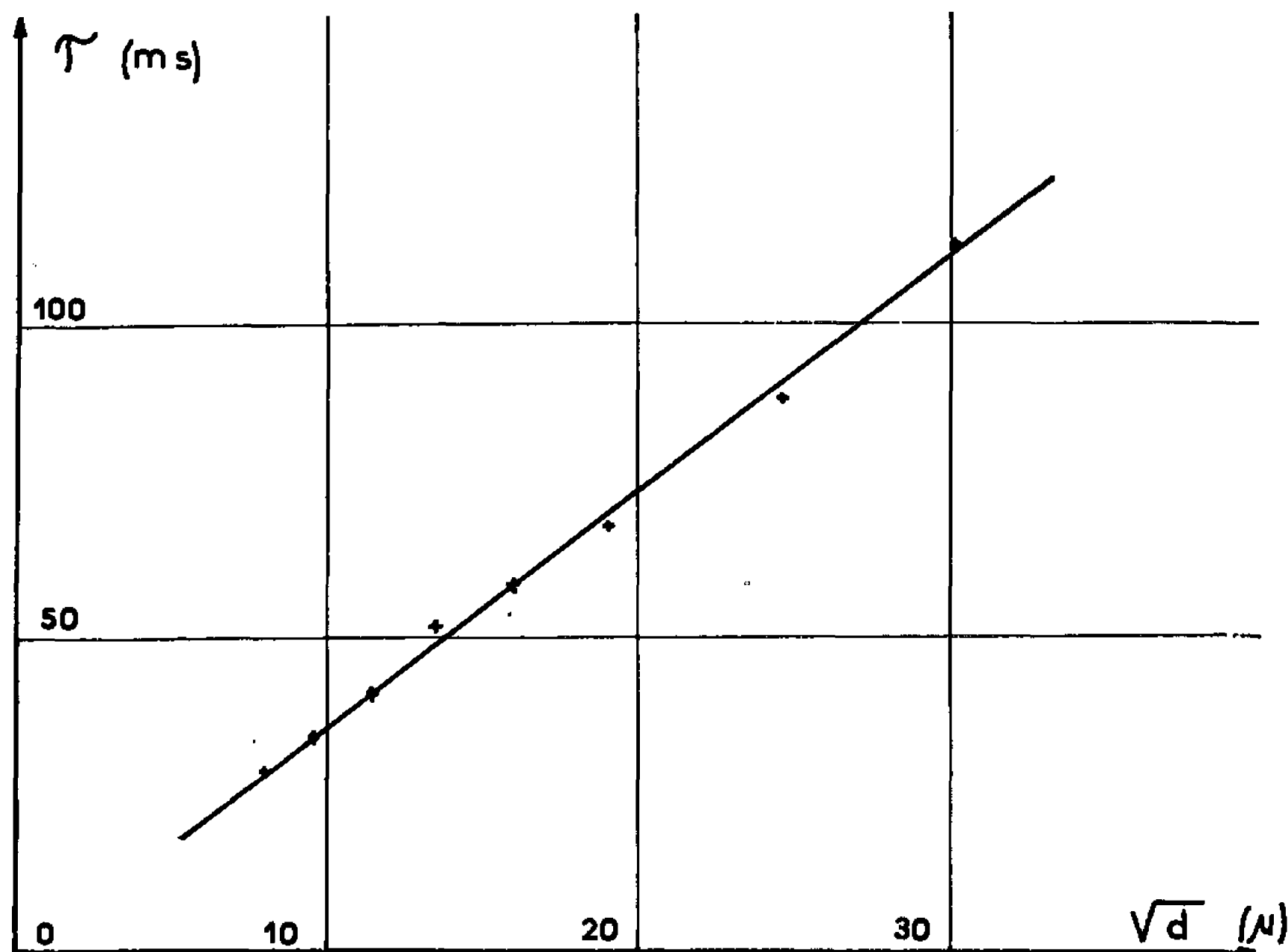
$$\tau = 9 d^{\frac{1}{2}}.$$

On a reproduit l'étude de granulométrie sur la paraphénylènediamine à l'aide de l'appareil à piston. On retrouve bien une loi analogue à celle obtenue avec l'appareil « à la goutte ».

$$\tau = 7,3 d^{\frac{1}{2}}.$$



Il est à remarquer que la constante expérimentale est ici deux fois plus grande. Cela provient du fait que, dans l'appareil à piston on enregistre directement le signal de la cellule photoélectrique, alors que le chronographe (utilisé dans l'appareil « à la goutte ») est commandé par une impulsion électrique fournie par amplification du signal cellule.



Nous nous proposons de poursuivre les expériences en vue de généraliser ces lois empiriques à d'autres combinaisons hypergoliques, et d'établir un classement rationnel des hypergols solides d'après leur réactivité avec l'acide nitrique.

L'interprétation théorique de ces lois expérimentales par des considérations de cinétique hétérogène fait l'objet d'une prochaine Note <sup>(2)</sup>.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

<sup>(1)</sup> M.-L. BERNARD, *5th Symposium on combustion*, Pittsburgh, 1954, p. 217-223.

<sup>(2)</sup> M.-L. BERNARD, M<sup>lle</sup> D. VEYSSIÈRE, M. M. GRANET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966 (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale  
et de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences,  
route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Diagrammes thermodynamiques d'équilibre de composés aromatiques polyconjugués en milieu organique.* Note (\*) de MM. **JACQUES PÉRICHON**, **CLAUDE CHEVROT** et **RENÉ BUVET**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre qu'il est possible de traiter en milieu organique des problèmes de couplages entre échange d'électrons et de protons à l'aide de diagrammes thermodynamiques d'équilibre. Leur connaissance permet de préciser certains mécanismes de réaction et de prévoir *a priori* les réactions possibles entre solutés. Un hydrocarbure et une quinone aromatiques polynucléaires ont été étudiés dans le tétrahydrofuranne.

Il est possible en milieux de solvants organiques de réduire électrochimiquement des systèmes aromatiques condensés, tels que les hydrocarbures aromatiques polynucléaires [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] ou les quinones aromatiques [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. Ces matériaux sont généralement réductibles en deux étapes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)], correspondant à la formation d'un ion radical, puis à celle d'un dianion. L'influence de la présence de quantités importantes d'eau, ou de faibles quantités d'un acide a été étudiée et a montré qualitativement qu'à l'échange d'électrons est couplé un échange de protons [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

En solution aqueuse, la représentation graphique de tels couplages se fait habituellement à l'aide de diagrammes thermodynamiques d'équilibre [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. En milieu organique, aucune étude de ce type n'a, jusqu'alors, été élaborée à notre connaissance.

Nous avons donc entrepris la détermination des diagrammes thermodynamiques d'équilibre d'hydrocarbures et quinones polynucléaires dans le tétrahydrofuranne (THF), rendu conducteur ionique par l'addition de perchlorate de tétrabutylammonium (NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>), où le pH peut être fixé d'une façon continue de 2 à 30 à l'aide de divers couples acide-base [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)].

Les potentiels correspondant aux différents transferts d'électrons des systèmes étudiés ont été déterminés à partir des courbes intensité-potentiel d'électrodes indicatrices à section de fil tournant de platine poli ou d'amalgame or-mercure, plongeant dans des solutions à pH tamponnés d'un composé d'un degré d'oxydation connu des systèmes étudiés.

Les caractères généraux des courbes intensité-potentiel relevées montrent que les systèmes électrochimiques engagés dans les réactions effectuées aux électrodes sont rapides en milieu de pH tamponné. Les potentiels de demi-vague pourront donc être assimilés aux potentiels standards apparents aux pH tamponnés des solutions.

Les résultats donnés se réfèrent aux systèmes correspondant à la réduction de l'anthanthrone (Q) et du naphtacène (Ar), mis à notre disposition par la Compagnie française des Matières colorantes.

La figure 1 représente les courbes intensité-potentiel de réduction de l'anthanthrone dans diverses solutions de THF à pH fixé.



Pour les pH supérieurs à 18, Q se réduit en deux étapes qui font chacune intervenir un seul électron. Pour les pH compris dans ce domaine et inférieurs à 22, on constate que le potentiel de demi-vague de la première vague reste constant; par contre, celui de la seconde vague se déplace de  $52 \pm 8$  mV pour chaque augmentation du pH d'une unité.

Nous proposons donc pour cette zone de pH, les mécanismes de réduction



A des pH supérieurs à 22, le réactif étudié subit une transformation irréversible et ne semble plus exister en solution.

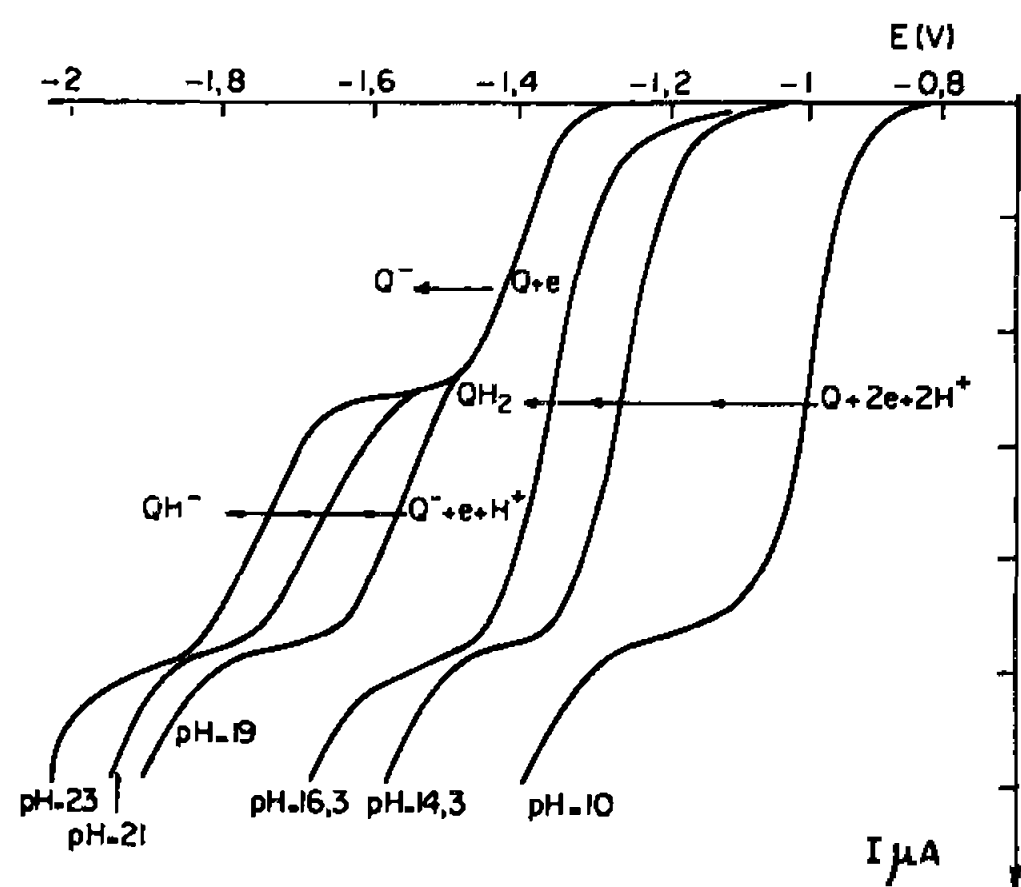


Fig. 1.

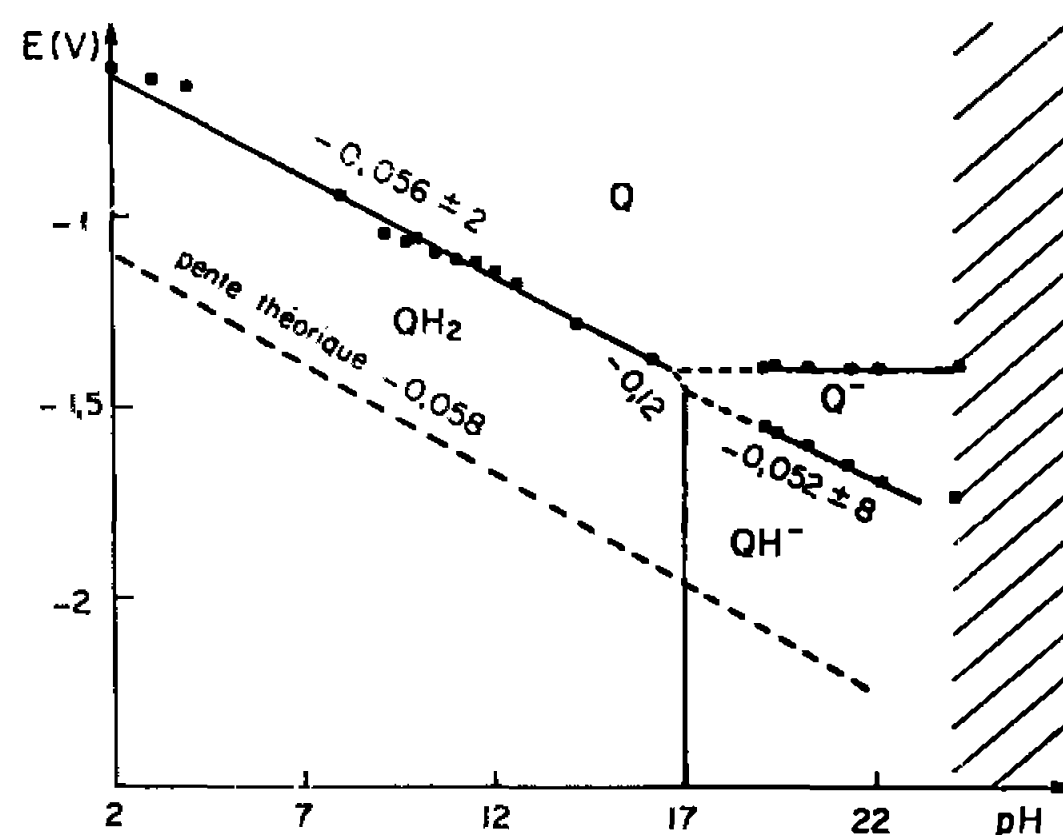


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes intensité-potential de réduction de l'anthanthrone  $3.10^{-4}$  M à des électrodes de platine tournantes, en milieux de THF rendu conducteur par  $NBu_4ClO_4$  et tamponnés à différents pH.

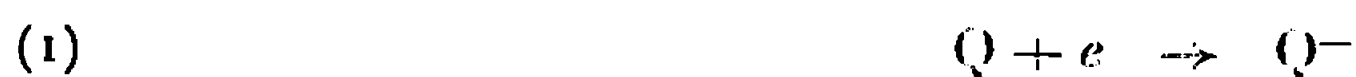
Fig. 2. — Diagrammes potentiel-pH de l'anthanthrone et de ses systèmes réducteurs dans le THF rendu conducteur par  $NBu_4ClO_4$ .  
Zone hachurée : transformation irréversible du réactif Q.

A des pH inférieurs à 16, une seule étape de réduction est observée, elle met en jeu simultanément deux électrons.

La variation du potentiel de demi-vague est alors de  $56 \pm 2$  mV par unité de pH et conduit donc à envisager le mécanisme



Pour des pH voisins de 16 par valeurs supérieures, les mécanismes proposés précédemment nous amènent à admettre que le mécanisme de réduction serait



suivi de



Il n'est pas possible, dans cette zone de pH, de séparer l'une de l'autre les deux vagues correspondant à ces processus.



Compte tenu des mécanismes proposés, les domaines d'existence thermodynamique de l'anthanthrone et des espèces dérivées de sa réduction sont représentés sur la figure 2. Le potentiel normal apparent du couple  $H^+/H_2$  est voisin à tout pH de celui correspondant aux réactions (2) et (3).

Pour le naphtacène, beaucoup plus difficilement réductible, à certains pH la réduction des ions  $H^+$  masque, même sur électrode d'amalgame or-mercure, certaines étapes de réduction.

La figure 3 représente les courbes de réduction du naphtacène à pH 30 et 16. A des pH supérieurs à 22, la réduction se traduit par deux vagues

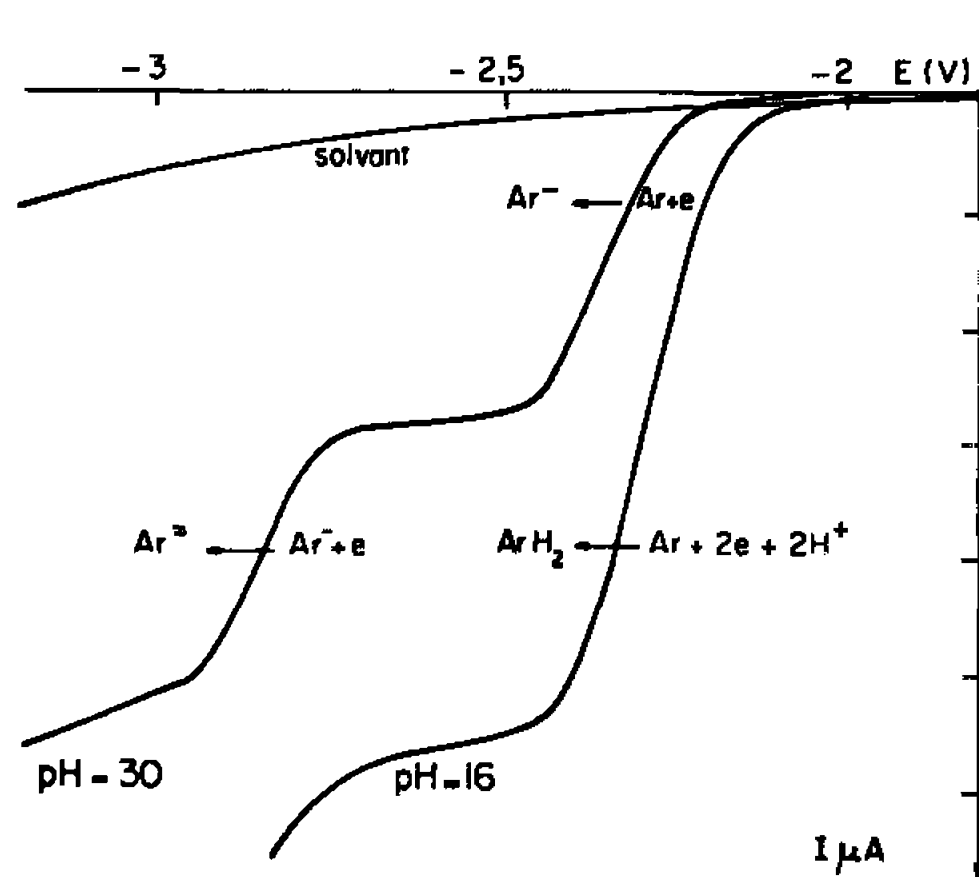


Fig. 3.

Fig. 3. — Réduction du naphtacène  $3 \cdot 10^{-4}$  M à des électrodes tournantes d'amalgame or-mercure en milieux de THF rendu conducteur par  $NBu_4ClO_4$  et de pH fixés à 16 et 30.

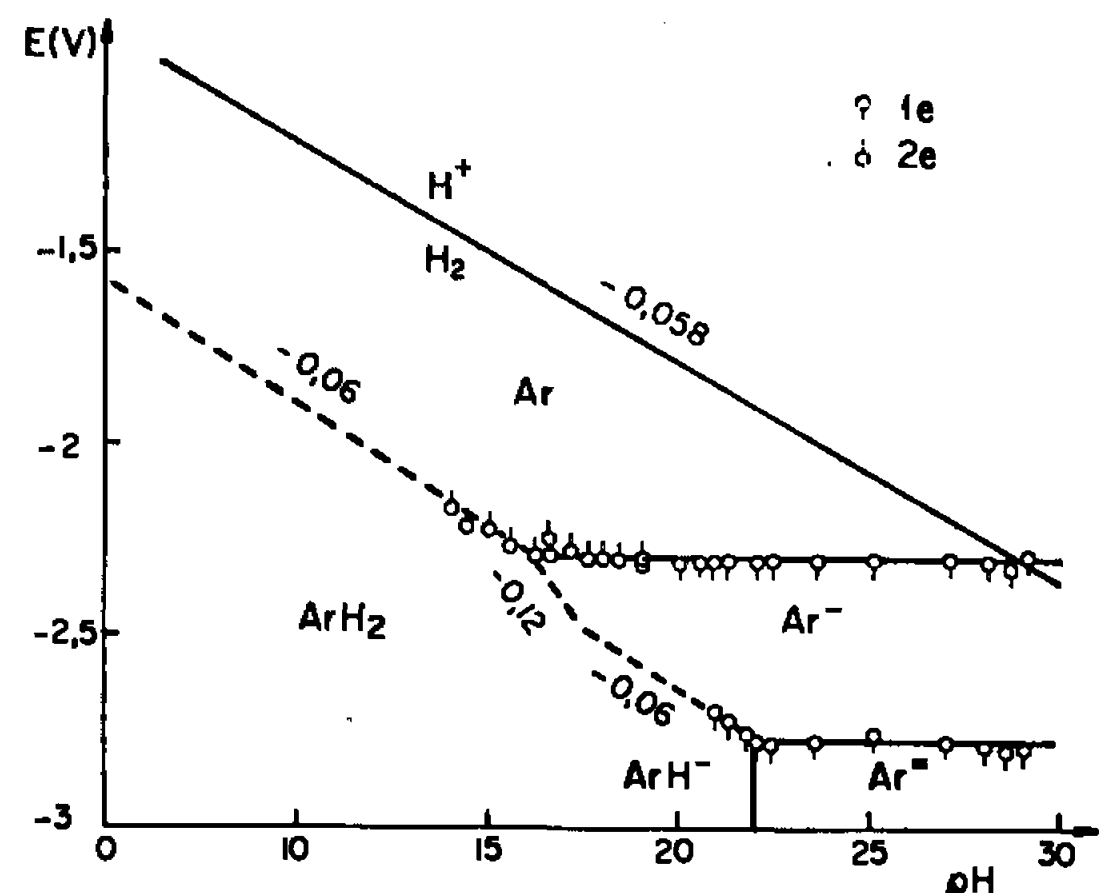


Fig. 4.

Fig. 4. — Diagrammes potentiel-pH des systèmes réducteurs du naphtacène dans le THF rendu conducteur par  $NBu_4ClO_4$  et du système  $H^+/H_2$ .

de hauteurs égales, dont les potentiels caractéristiques sont indépendants du pH. On peut donc envisager pour cette zone d'acidité, les réactions



et



Pour des pH inférieurs à 16, on n'observe plus qu'une seule vague de réduction de hauteur double des précédentes et dont le potentiel de demi-vague se déplace approximativement de 60 mV par unité de pH. Ceci conduit à admettre le mécanisme de réduction.





Ce résultat conduit à proposer pour les pH compris entre 16 et 22 les réactions



suivie, selon le pH, de



ou



La mise en évidence d'une variation de potentiel entre pH 21 et 22 permet de justifier l'intervention de la réaction (9). Par contre, la réduction de  $\text{Ar}^-$  selon (8) se trouve masquée dans ce domaine par la réduction de  $\text{H}^+$ .

Compte tenu de ces hypothèses le diagramme potentiel-pH de Ar est représenté par la figure 4.

A ce diagramme est superposé celui du système  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ; à des pH supérieurs à 28, l'hydrogène est capable de réduire Ar en anion radical  $\text{Ar}^-$ , ce qui se trouve vérifié par expérimentation directe (\*).

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) J. PÉRICHON et R. BUVET, *Électrochem. Acta*, 9, 1964, p. 587.

(<sup>2</sup>) A. C. ATEN, C. BUTIKER et G. J. HOIJTINK, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 324.

(<sup>3</sup>) P. H. GIVEN et M. E. PEOVER, *J. Chem. Soc.*, 74, 1960, p. 385.

(<sup>4</sup>) M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(<sup>5</sup>) G. CHARLOT, *L'analyse des réactions en solution*, Masson, Paris.

(<sup>6</sup>) J. PÉRICHON et R. BUVET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1965, p. 3255.

(<sup>7</sup>) J. PÉRICHON, *Rev. gén. Électr.*, 75, 1966, p. 355.

(<sup>8</sup>) Ce travail a été effectué avec l'aide de la Délégation Générale à la Recherche scientifique et technique.

(Laboratoire de Chimie générale, associé au C. N. R. S.,  
École de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris,  
10, rue Vauquelin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre l'orientation de monocristaux de fer et leur texture de déformation par laminage à la température ambiante. Application au cas des textures de laminage du fer polycristallin.* Note (\*) de MM. **RICHARD PENELLE** et **PAUL LACOMBE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les orientations de monocristaux de fer déformés par laminage de 80 % à 20°C se partagent entre six orientations faisant intervenir, en particulier, deux types de directions  $\langle 110 \rangle$  comme direction de laminage. Ces résultats permettent d'analyser les différentes composantes de la texture de déformation par laminage d'une tôle polycristalline de fer.

Afin de mieux comprendre la formation des textures de déformation par laminage du fer polycristallin, nous nous sommes proposés dans une étude préliminaire d'étudier quantitativement les modes de déformation par laminage de monocristaux de fer en fonction de leur orientation.

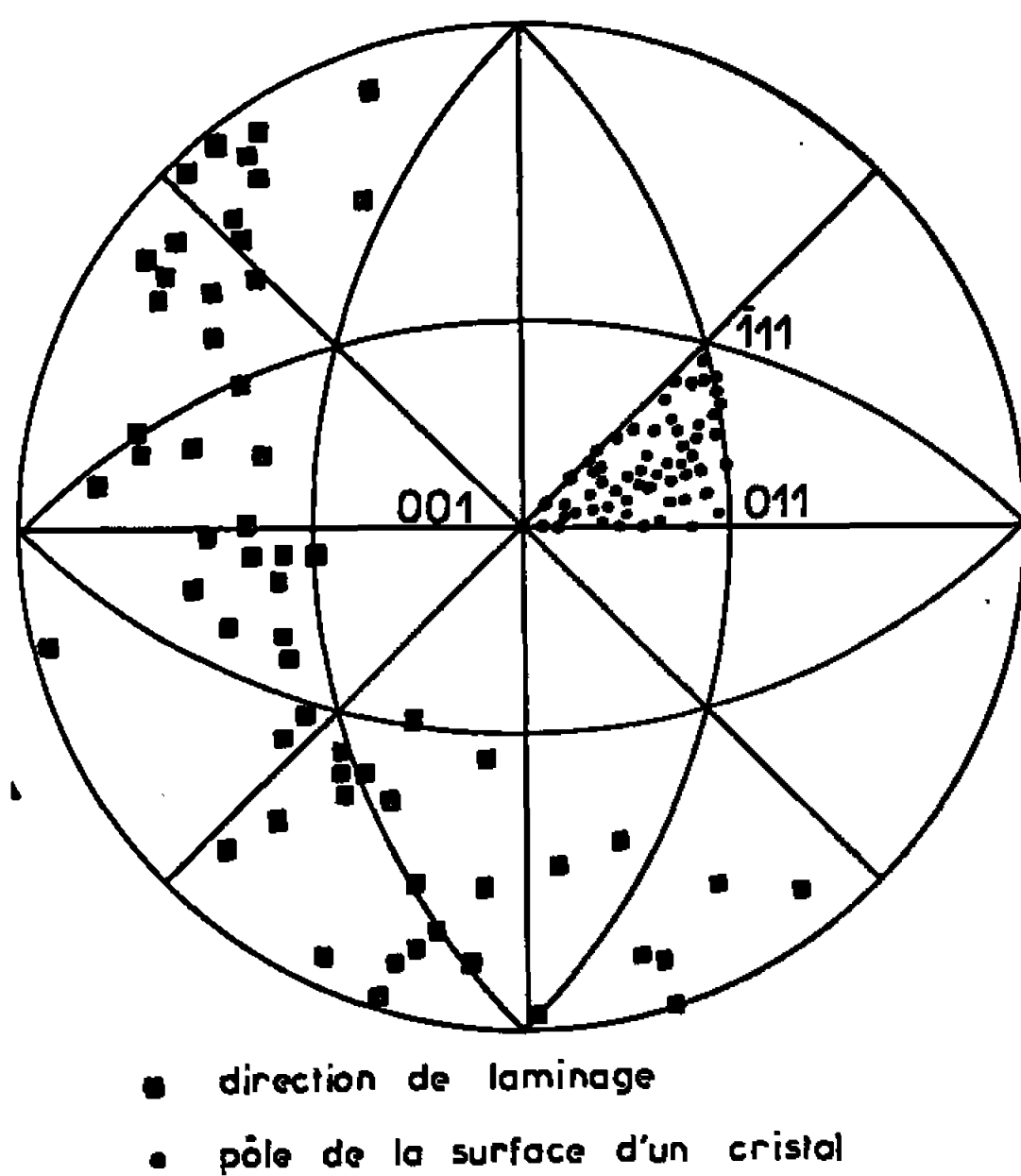


Fig. 1.

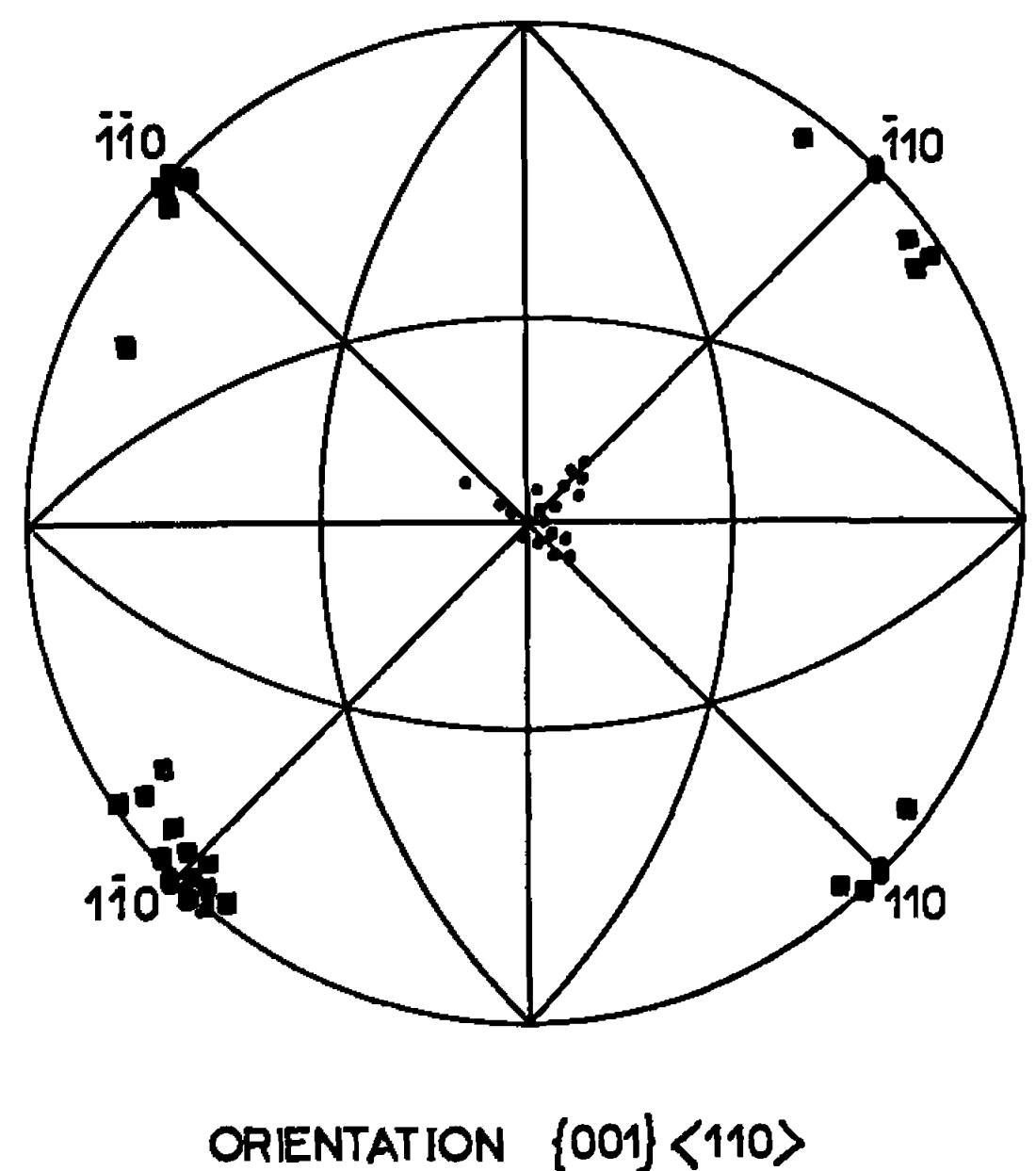


Fig. 2.

Les monocristaux préparés par écouissage critique (de surface  $15 \times 50$  mm et 0,6 mm d'épaisseur) ont été laminés à température ambiante de 40 puis 80 % par passes de 2/100 de millimètre. Pour chacun de ces taux de réduction, l'orientation du cristal était déterminée au goniomètre de texture par la méthode de réflexion de Schultz.

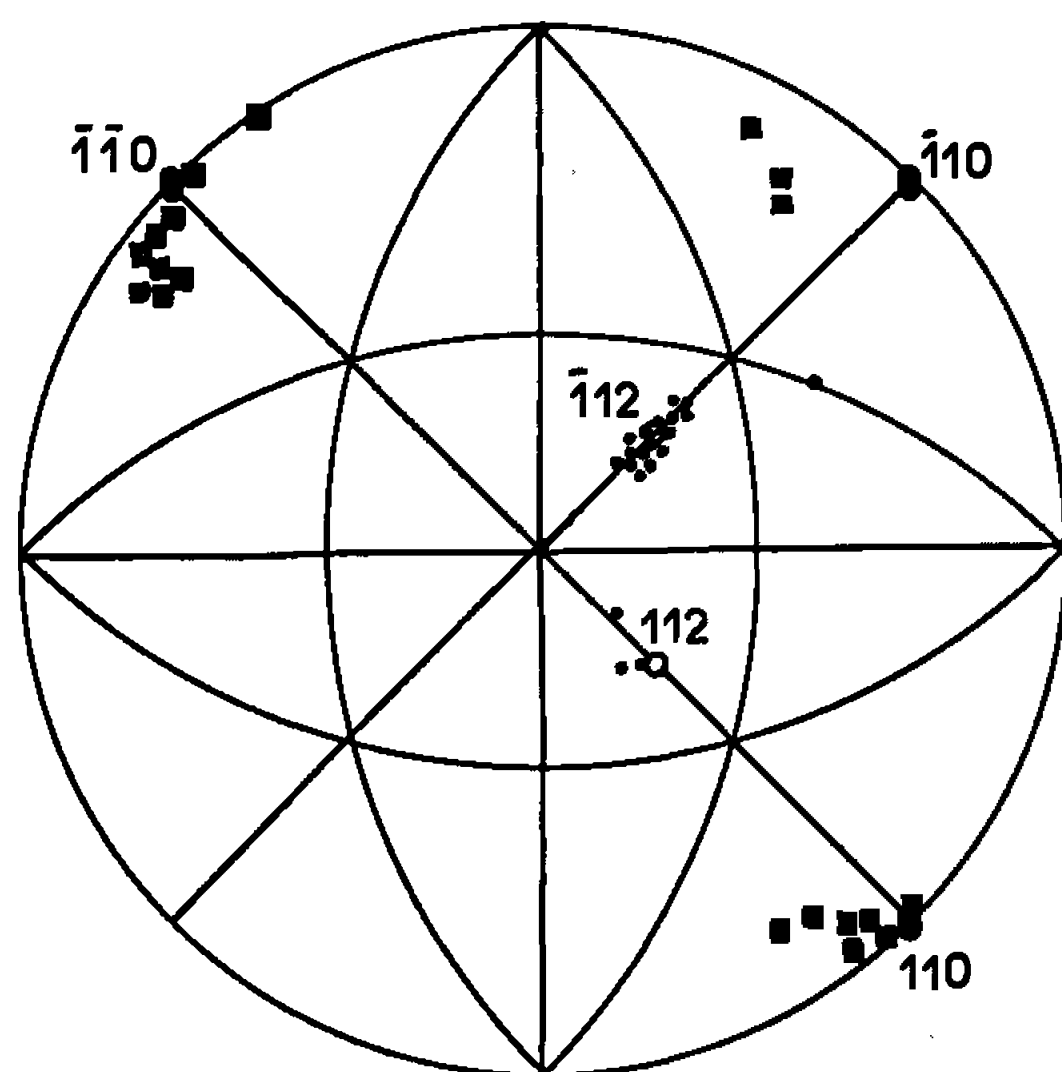
Nous comparerons dans cette Note les différentes textures obtenues sur monocristaux à celles d'une tôle polycristalline équiaxe laminée dans les mêmes conditions et qui présente les trois composantes : (001) [110],  $(\bar{1}12)$  [110],  $(\bar{1}11)$  [211] (\*). Nous remarquons immédiatement une identité de la direction de laminage pour les composantes (001) et  $(\bar{1}12)$ .



La présente étude a porté sur une soixantaine de monocristaux dont les différentes orientations sont représentées sur la figure 1. Les normales aux surfaces des échantillons sont placées dans le triangle élémentaire  $(001) (\bar{1}11) (011)$ , les directions parallèles à la direction de laminage sont donc à  $90^\circ$  de ces normales.

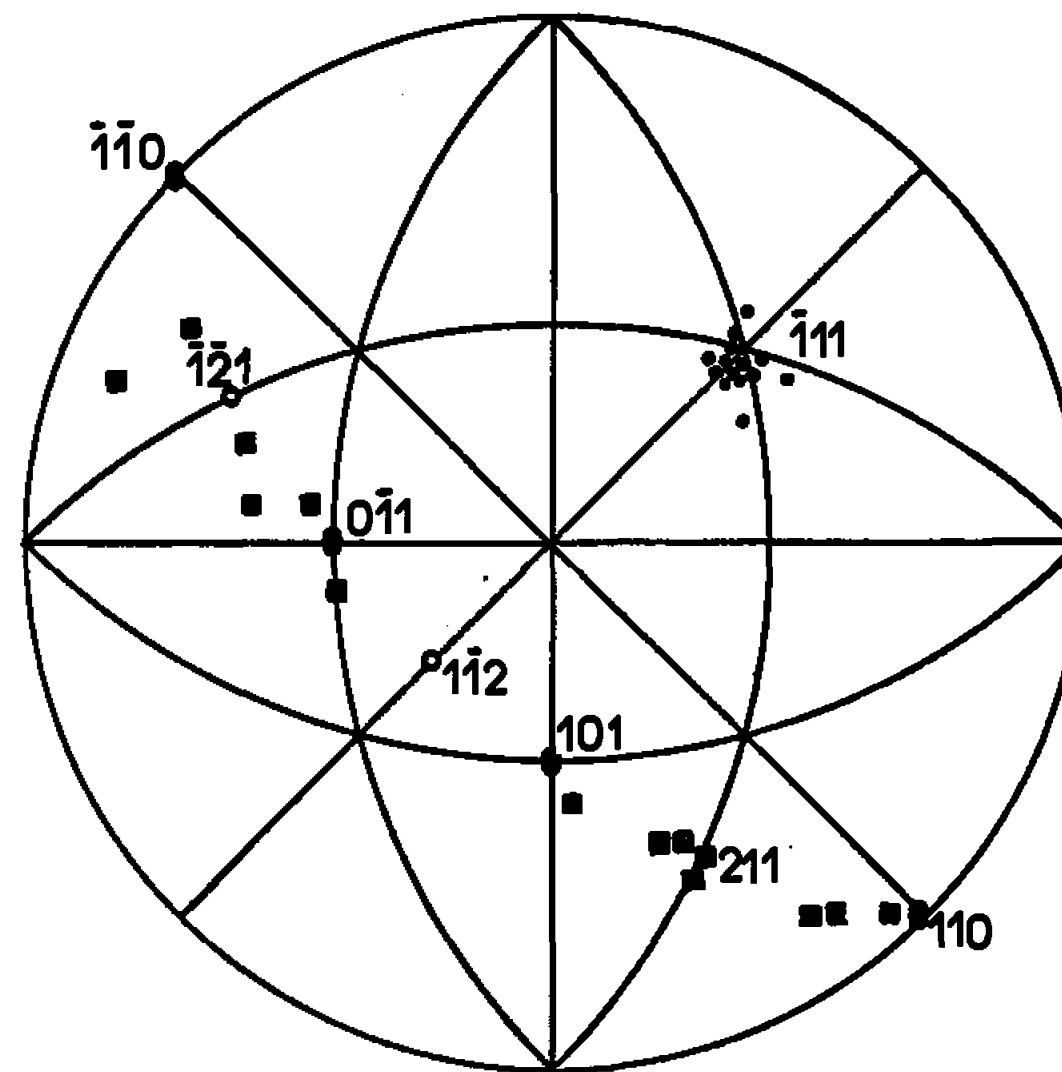
Après 80 % de laminage, les pôles des différentes surfaces laminées se partagent entre trois orientations principales :  $\{001\} \langle 110 \rangle$ ,  $\{112\} \langle 110 \rangle$ ,  $\{111\} \langle 112 \rangle$  et  $\{111\} \langle 110 \rangle$ .

1. *Orientation*  $\{001\} \langle 110 \rangle$ . — Sur la figure 2, nous constatons que la direction de laminage est parallèle à deux directions  $\langle 110 \rangle$  différentes.



ORIENTATION  $\{112\} \langle 110 \rangle$

Fig. 3.



ORIENTATIONS  $\{111\} \langle 112 \rangle$  et  $\{111\} \langle 110 \rangle$

Fig. 4.

Les orientations sont donc, soit  $(001) [1\bar{1}0]$ , soit  $(001) [\bar{1}10]$ . L'apparition de ces deux directions distinctes peut s'interpréter en termes de simple et double glissements <sup>(2)</sup> selon la position du cristal avant déformation.

2. *Orientation*  $\{112\} \langle 110 \rangle$ . — La figure 3 montre que pour l'orientation  $\{112\}$  de la surface du métal laminé une majorité de cristaux adoptent l'orientation  $(\bar{1}12) [\bar{1}\bar{1}0]$  et une minorité, l'orientation  $(112) [\bar{1}10]$ . Le mécanisme de formation de ces deux orientations est analogue à celui valable pour l'orientation  $\{001\}$ .

3. *Orientations*  $\{111\} \langle 112 \rangle$  et  $\{111\} \langle 110 \rangle$ . — Si les résultats sont bien groupés pour les orientations  $(001)$  et  $(\bar{1}12)$ , on note une dispersion des directions de laminage pour l'orientation  $(\bar{1}11)$  (fig. 4). Cette dispersion est due aux six positions stables que peuvent admettre les directions de laminage, à savoir  $[110]$  ou  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}\bar{2}1]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[1\bar{1}2]$ ,  $[101]$ ,  $[211]$ .



En effet, pour un monocristal dont la normale à sa surface et la direction de laminage sont respectivement proches de  $(\bar{1}11)$  et de l'un des pôles ci-dessus, ce qui correspondrait à une position symétrique de deux directions de glissement de type  $\langle 111 \rangle$  par rapport au plan normal à la tôle contenant la direction de laminage, le cristal peut conserver son orientation au cours de la déformation, d'où un partage des directions de laminage entre les différentes directions  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  etc., et en outre une dispersion angulaire autour de ces pôles.

En résumé, pour l'orientation  $(\bar{1}12)$  la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  est parallèle à la direction de laminage alors que pour l'orientation  $(001)$  ce sont les directions  $[1\bar{1}0]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

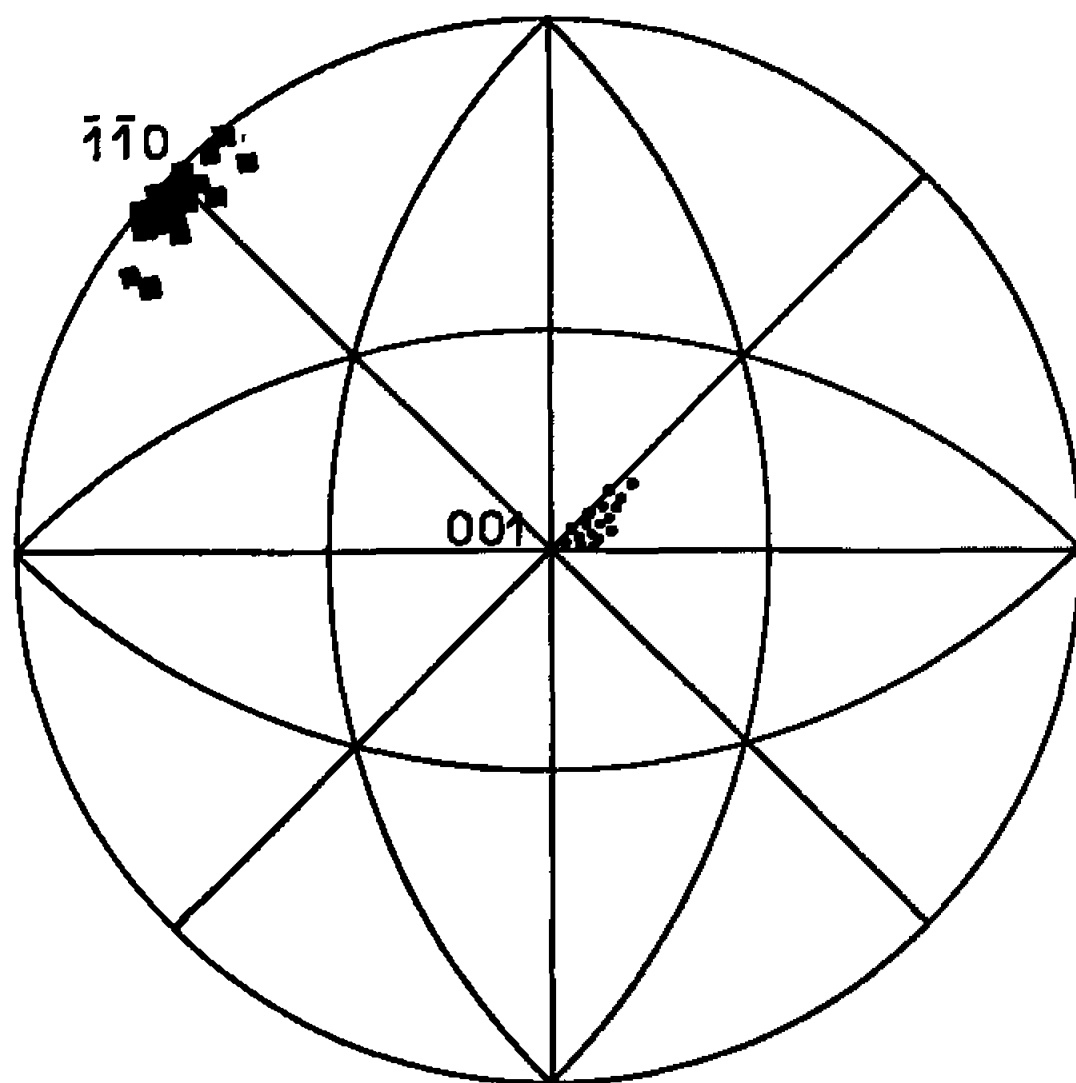


Fig. 5.

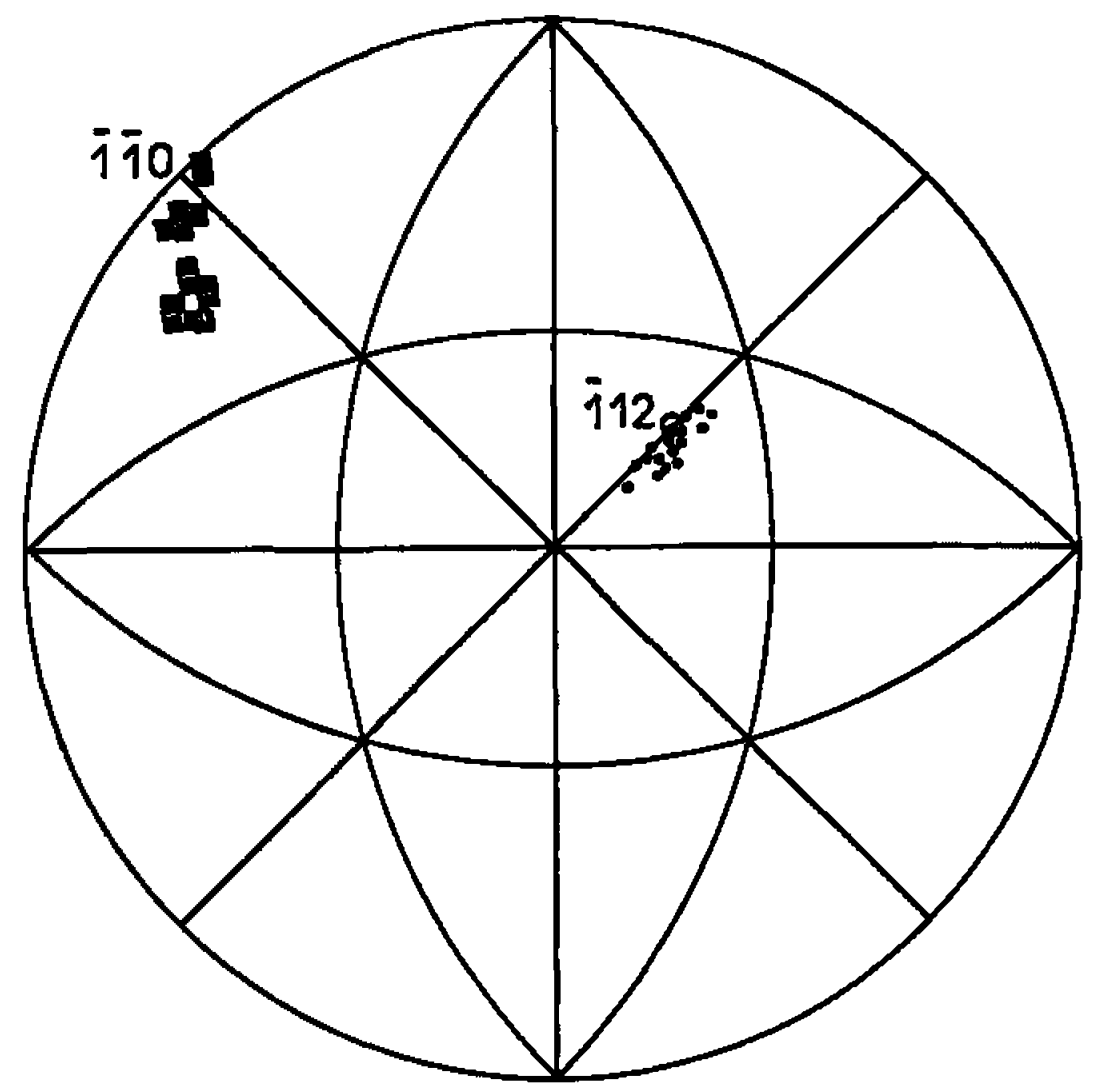


Fig. 6.

L'apparition de deux directions  $[\bar{1}\bar{1}0]$  et  $[1\bar{1}0]$  orthogonales entre elles mais parallèles à la direction de laminage est due à la position particulière de cette dernière dans la projection stéréographique avant déformation. Pour une position donnée de la normale à la surface d'un échantillon, l'orientation finale du cristal après déformation peut être très différente suivant la position de la direction de laminage qui déterminera les systèmes de déformation actifs.

Dans le cas d'une tôle polycristalline laminée, seule la direction  $[110]$  est mentionnée. Cette différence s'explique de par le fait qu'une figure de pôle  $(002)$  entraîne une indétermination de  $\pi/2$  pour la direction de laminage par suite de la position de l'axe de symétrie quaternaire  $[001]$ . En d'autres termes, les orientations  $(001) [\bar{1}\bar{1}0]$  et  $(001) [1\bar{1}0]$  sont équivalentes.

Cependant, suivant le mode de représentation adopté, nous pouvons arriver aux mêmes indéterminations; en effet, si nous reportons les pôles



des surfaces laminées de 80 % dans un triangle élémentaire, nous voyons dans les figures 5 et 6 que les orientations (001) et  $(\bar{1}12)$  adoptent la même direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  parallèle à la direction de laminage. Cette indétermination a pu être levée en suivant progressivement aux rayons X la rotation du réseau cristallin en fonction du taux croissant de déformation.

Nous voyons donc que cette étude sur monocristaux confirme l'existence des trois orientations (001),  $(\bar{1}12)$ ,  $(\bar{1}11)$  parallèles à la surface de la tôle mais qu'en outre elle permet de discriminer les différentes directions de laminage.

L'étude des mécanismes de déformation nous a montré que seule la déformation par glissements est prépondérante; ceci vient à l'encontre de l'hypothèse formulée par d'autres auteurs <sup>(\*)</sup> qui pensent qu'au cours du laminage, tous les cristaux d'une tôle polycristalline, quelle que soit leur orientation, se dirigeraient d'abord suivant la composante  $(\bar{2}11)$   $[0\bar{1}1]$  et qu'ultérieurement pour des écrouissages plus importants une partie de ces cristaux donnerait l'orientation (100)  $[0\bar{1}1]$  par glissement dévié avec une même direction de laminage.

*En conclusion*, au vu des résultats obtenus par laminage de monocristaux, on est conduit à penser que les textures de laminage de tôle polycristalline présenteraient six composantes au lieu de trois généralement admises, à savoir :

$$\begin{aligned} & (001) [\bar{1}\bar{1}0], \quad (\bar{1}12) [\bar{1}\bar{1}0], \quad (\bar{1}11) [211], \\ & (001) [1\bar{1}0], \quad (112) [\bar{1}10], \quad (\bar{1}11) \langle 110 \rangle. \end{aligned}$$

(\*) Séance du 16 mai 1966.

<sup>(1)</sup> G. WASSERMANN et J. GREWEN, *Texturen Metallischer Werkstoffe*, Springer-Verlag, Berlin, 1962.

<sup>(2)</sup> R. PENELLE et P. LACOMBE, *Relations entre l'orientation de monocristaux de fer, leurs mécanismes de déformation par laminage et la nature des textures de laminage* (Journées d'Automne, octobre 1965, de la Société française de Métallurgie) (sous presse).

<sup>(3)</sup> I. L. DILLAMORE et W. T. ROBERTS, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 281.

(Centre de Recherches métallurgiques  
de l'École des Mines de Paris,  
60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6<sup>e</sup>.)



PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mesure calorimétrique de l'enthalpie de formation et de l'entropie de mise en désordre d'un alliage ternaire dérivant de AuCu par substitution de 5 % de nickel au cuivre.* Note (\*) de M. JEAN HERTZ, présentée par M. Georges Chaudron.

Mesure à diverses températures de l'enthalpie de dissolution du nickel ex-carbonyle en poudre dans l'étain pur. Détermination par une méthode d'équilibre, des enthalpies de formation et des entropies de mise en désordre de l'alliage  $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$ .

On confirme que la trempe à l'eau ne permet pas de ramener à la température ordinaire l'état d'ordre à courte distance d'équilibre en phase désordonnée  $\alpha$  (\*).

L'alliage ternaire  $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$  qui, d'après Gantois [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], se transforme par passage direct  $\text{AuCu}_2 \rightleftharpoons \text{AuCuI}$  et présente tous les caractères d'un alliage pseudo-binaire, a été préparé sensiblement dans les mêmes conditions que l'alliage  $\text{AuCu}_2$  précédemment étudié par micro-calorimétrie [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)].

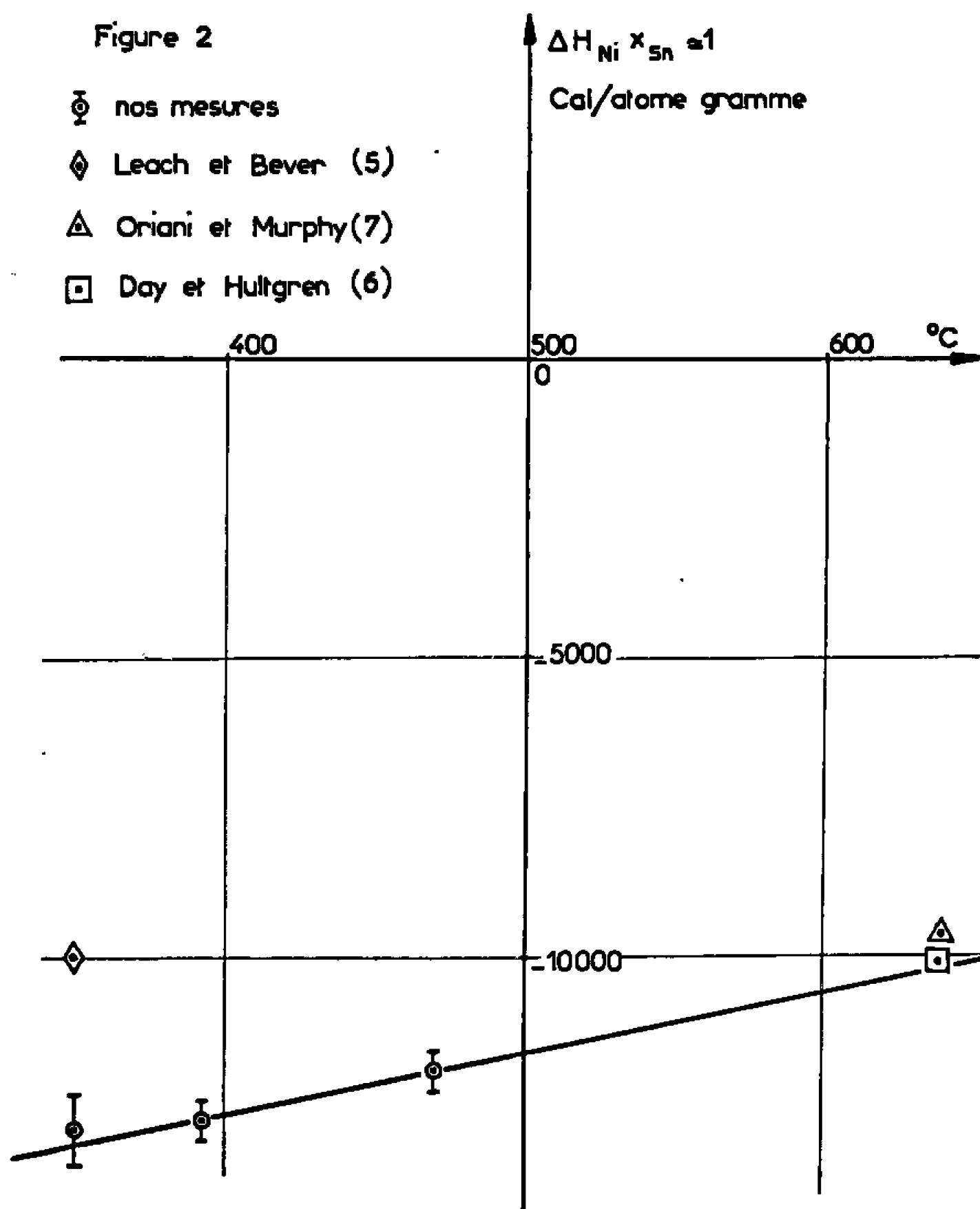
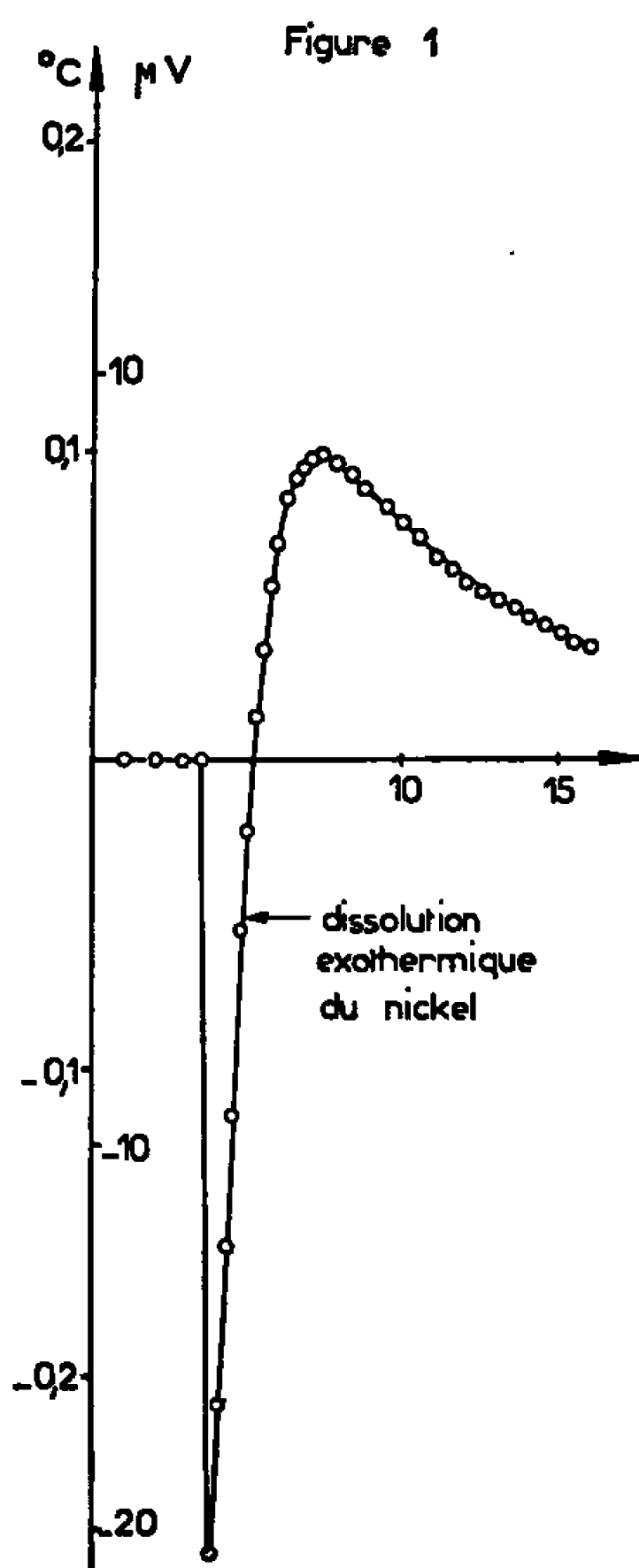


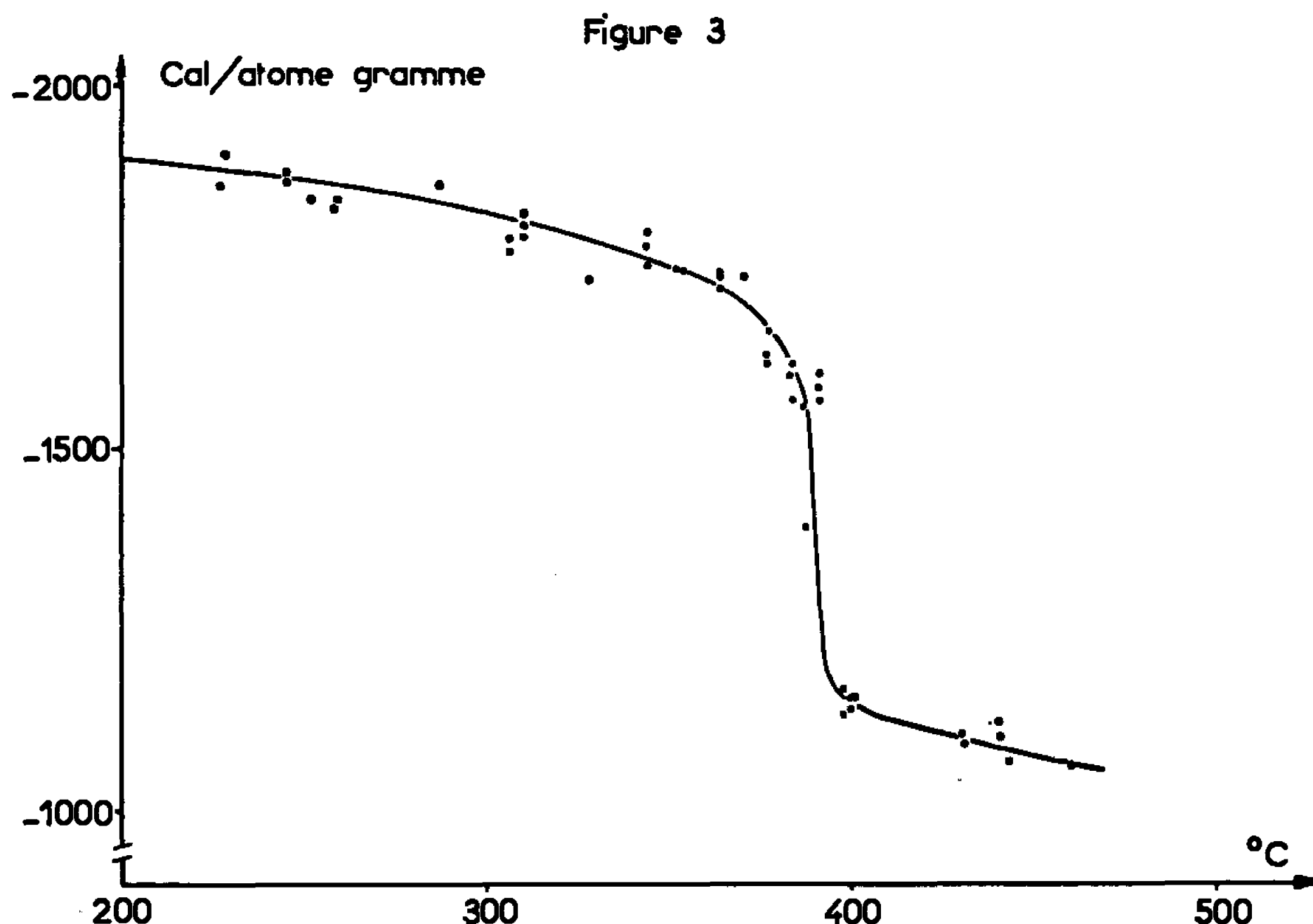
Fig. 1. — Variations de la température du creuset calorimétrique au cours de la dissolution dans un bain d'étain, pris à 392,5°C, d'un échantillon de 0,0493 g de poudre de nickel ex-carbonyle enrobée dans 0,1561 g d'étain. Température initiale de l'échantillon : 25°C.

Fig. 2. — Enthalpie de dissolution du nickel dans l'étain pur.



L'enthalpie de référence est l'enthalpie de dissolution du mélange des métaux purs pris dans les mêmes proportions et à la même température. Nous avons déjà mesuré les enthalpies de dissolution de l'or et du cuivre (<sup>1</sup>). Il nous restait à déterminer celle du nickel.

Cette mesure est délicate en raison de la faible solubilité du nickel dans l'étain fondu aux températures inférieures à 500°C et de la lenteur de sa dissolution lorsqu'il n'est pas très finement divisé. Ainsi, un ruban laminé semblable à ceux que nous utilisons pour le cuivre n'est jamais totalement attaqué.



Variations, en fonction de la température de mise en équilibre, de l'enthalpie de formation de l'alliage ternaire  $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,15}\text{Ni}_{0,05}$  à partir des métaux purs.

Nous avons employé une poudre de nickel ex-carbonyle dont le grain, sphérique, a un diamètre moyen voisin de 1  $\mu$ . Nous enrobons environ 50 mg de poudre de nickel dans une feuille d'étain à 99,999 % pesant près de 150 mg. Le rapport des masses des deux métaux est déterminé par la condition que la dissolution de leur mélange soit approximativement athermique lorsque l'échantillon est pris initialement à la température ambiante.

La figure 1 présente un exemple de courbe de dissolution d'un tel échantillon. Nous obtenons ainsi :  $-11\,850 \pm 250$  cal/mole à 470°C et  $-12\,680 \pm 250$  cal/mole à 392,5°C comme résultats de deux séries de cinq mesures effectuées dans deux bains d'étain initialement pur ( $x_{\text{Sn}} \simeq 1$ ). A 350°C, la dispersion est plus grande. La valeur maximale obtenue, de  $-12\,750$  cal/mole, reste sans doute entachée d'une petite erreur par défaut. Leach et Bever (<sup>2</sup>) opérant sur des rubans métalliques, trouvent



— 7 470 cal/mole comme effet thermique global de dissolution à 350°C du nickel pur pris initialement à 0°C ( $x_{\text{Ni}} \simeq 1$ ), ce qui correspond, compte tenu de la chaleur sensible, à une enthalpie de dissolution à 350°C de — 9 980 cal/mole.

Cependant, Day et Hultgren <sup>(6)</sup> d'une part, Oriani et Murphy <sup>(7)</sup> de l'autre, trouvent vers 640°C des valeurs tout à fait compatibles avec les nôtres (*fig. 2*).

Dans le domaine de température utilisé pour nos expériences, l'enthalpie de dissolution du mélange 0,50 Au + 0,45 Cu + 0,05 Ni dans l'étain pur varie de façon à peu près linéaire et prend les valeurs de — 2 240 cal/at-g à 350° et — 1810 cal/at-g à 450°C. Les variations de l'enthalpie de formation de l'alliage  $\text{Au}_{0,50}\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}$  en fonction de la température de mise en équilibre sont portées sur la figure 3. Elles présentent les mêmes caractères que celles de l'alliage  $\text{AuCu}_3$  <sup>(8)</sup>.

Le tableau ci-après donne le calcul de l'entropie de mise en désordre de la phase unique I :

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta H}{T} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT.$$

$T$ (°C).	$\Delta H$ (cal/at-g).	$\frac{\Delta H}{T}$ (cal/at-g. °K).	$\int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT$ (cal/at-g. °K).	$\Delta\varphi$ (cal/at-g. °K).
180.....	0	0	0	0
220.....	20	0,041	0,001	0,042
250.....	40	0,076	0,005	0,081
275.....	60	0,109	0,009	0,118
300.....	90	0,157	0,015	0,172
325.....	115	0,192	0,022	0,214
350.....	145	0,233	0,030	0,263
360.....	160	0,253	0,035	0,288
365.....	175	0,275	0,037	0,312
370.....	185	0,288	0,039	0,327
375.....	210	0,325	0,042	0,367
380.....	250	0,383	0,044	0,427

Au cours d'une étude du fond continu de diffusion des rayons X dû en partie au désordre de substitution des solutions solides, M. Gantois <sup>(9)</sup> a constaté que l'état d'ordre à courte distance retenu par trempe à l'eau de ce même alliage en phase unique désordonnée  $\alpha$  est indépendant de la température de mise en équilibre avant trempe. En mesurant l'enthalpie de formation d'alliages traités dans les mêmes conditions, nous obtenons les valeurs  $\Delta H_F = -1251$  et  $-1343$  cal/at-g pour un alliage trempé depuis 400°C dans un four à atmosphère d'hydrogène et  $\Delta H_F = -1252$ ,  $-1279$  et  $-1223$  cal/at-g pour le même alliage trempé depuis 600°C. Ces valeurs sont égales, aux erreurs d'expériences près, et ne correspondent, d'après la courbe de la figure 3, à aucun état d'équilibre d'un alliage monophasé.



Nous apportons ainsi une confirmation indirecte du fait que la trempe à l'eau qui suffit à retenir le rapport pondéral des phases I et  $\alpha$  et même l'état d'ordre à grande distance ne permet pas de conserver l'état d'ordre à courte distance [(<sup>1</sup>), (\*)].

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) M. GANTOIS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2104.

(<sup>2</sup>) M. GANTOIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3629.

(<sup>3</sup>) J. HERTZ, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2098.

(<sup>4</sup>) J. HERTZ, *Mémoires Rev. Mét.*, 1966 (sous presse).

(<sup>5</sup>) J. S. LEACH et H. B. BEVER, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 729.

(<sup>6</sup>) G. F. DAY et R. HULTGREN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1532.

(<sup>7</sup>) R. A. ORIANI et W. R. MURPHY, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 23-25.

(<sup>8</sup>) M. GANTOIS, *Thèses*, Nancy, 1966.

(<sup>9</sup>) J. HERTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1182.

(Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide de la Faculté des Sciences,  
associé au C. N. R. S., n° 26, E. N. S. M. I. M.,  
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



MÉTALLURGIE. — *Sur la purification du fer et du zirconium par déplacement d'une zone « transformée »*. Note (\*) de MM. PIERRE AILLOUD et JEAN-PAUL LANGERON, présentée par M. Georges Chaudron.

Par déplacement d'une zone de phase  $\gamma$  le long d'un barreau de fer et d'une zone de phase  $\beta$  le long d'un barreau de zirconium, nous avons observé dans le cas de ces deux métaux, une ségrégation des impuretés conformément aux diagrammes d'équilibre.

La purification est plus importante dans le cas du zirconium que dans celui du fer. L'enceinte est réalisée selon des techniques de l'ultravide. La longueur de la zone est maintenue constante par un dispositif de régulation de la température du four.

La méthode de fusion de zone est appliquée depuis de nombreuses années à la purification des métaux. Elle est fondée sur la différence de solubilité des impuretés, à l'équilibre, entre la phase solide et la phase liquide. Ce phénomène s'étend aux transformations solide-solide, tant qu'elles font appel à un mécanisme de diffusion. Nous aurions, confor-

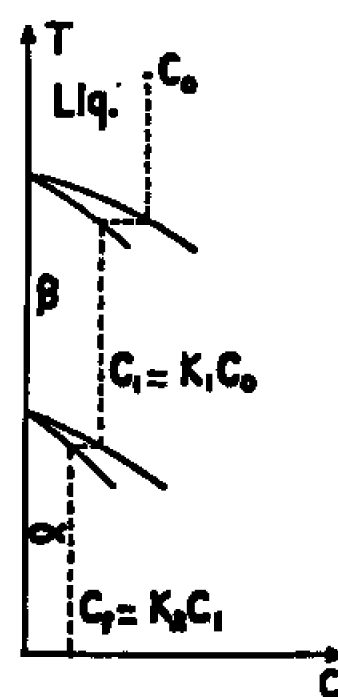


Fig. 1.

mément au diagramme de la figure 1, par refroidissement unidirectionnel très lent d'un liquide de composition  $C_0$ , un solide de composition  $C_f$  tel que  $C_f = K_1 K_2 C_0$ .

Le traitement de « zone fondue » est caractérisé par l'équation  $C_1 = K_1 C_0$ , celui de « zone transformée » (1), fait appel à l'équation  $C_f = K_2 C_1$ . Il consiste donc à déplacer une zone  $\gamma$  le long d'un barreau de fer  $\alpha$  ou une zone  $\beta$  le long d'un barreau de zirconium  $\alpha$ . La différence de solubilité des impuretés dans les deux phases en présence entraîne leur redistribution au sein du métal.

Les valeurs des coefficients de diffusion, plus petites dans l'état solide que dans l'état liquide, nous amènent à choisir une vitesse de déplacement de la zone transformée très faible : 1 mm/h. Le phénomène de changement de phase dans l'état solide, déjà utilisé pour la préparation de gros cristaux [(2), (3)] et pour la polygonisation (4), n'avait encore jamais été appliqué à des fins de purification.



Le procédé offre l'avantage d'opérer à des températures inférieures, de ne pas nécessiter de nacelle et de n'imposer aucune limite au diamètre des barreaux traités.

Une difficulté, par contre, provient du fait qu'il est impossible de repérer la longueur de la zone pendant le traitement. Il faut pour cela, refroidir le barreau, le sortir de l'installation et l'examiner soit après attaque macrographique dans le cas du fer, soit en lumière polarisée dans le cas du zirconium.

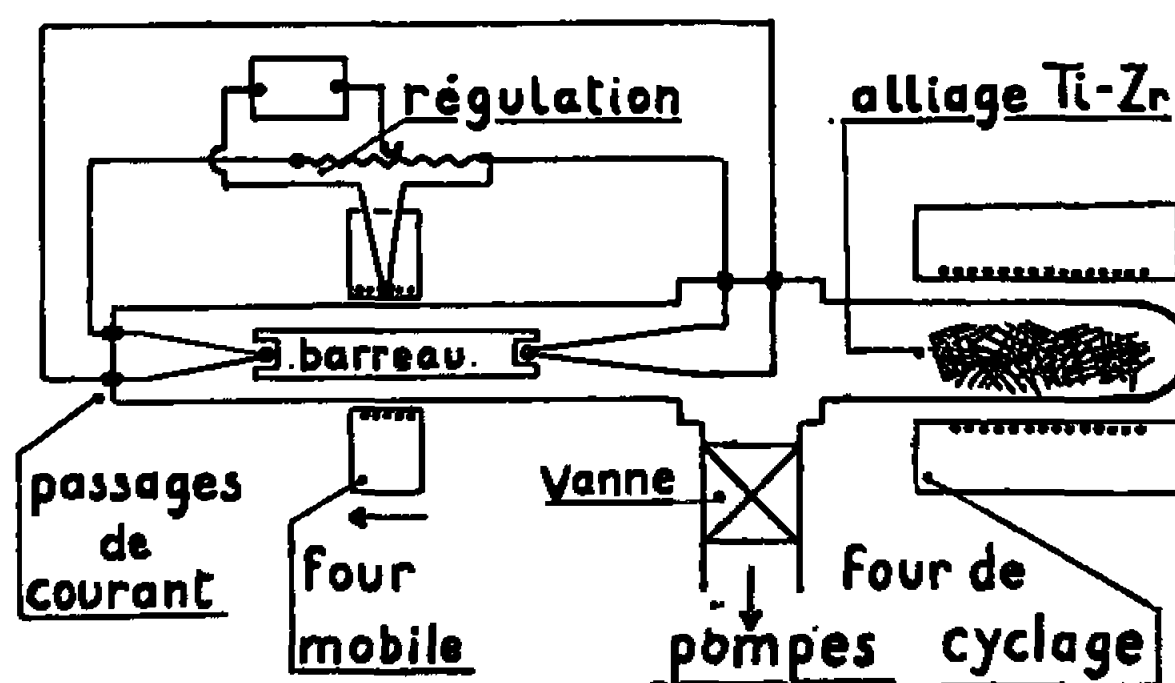


Fig. 2.

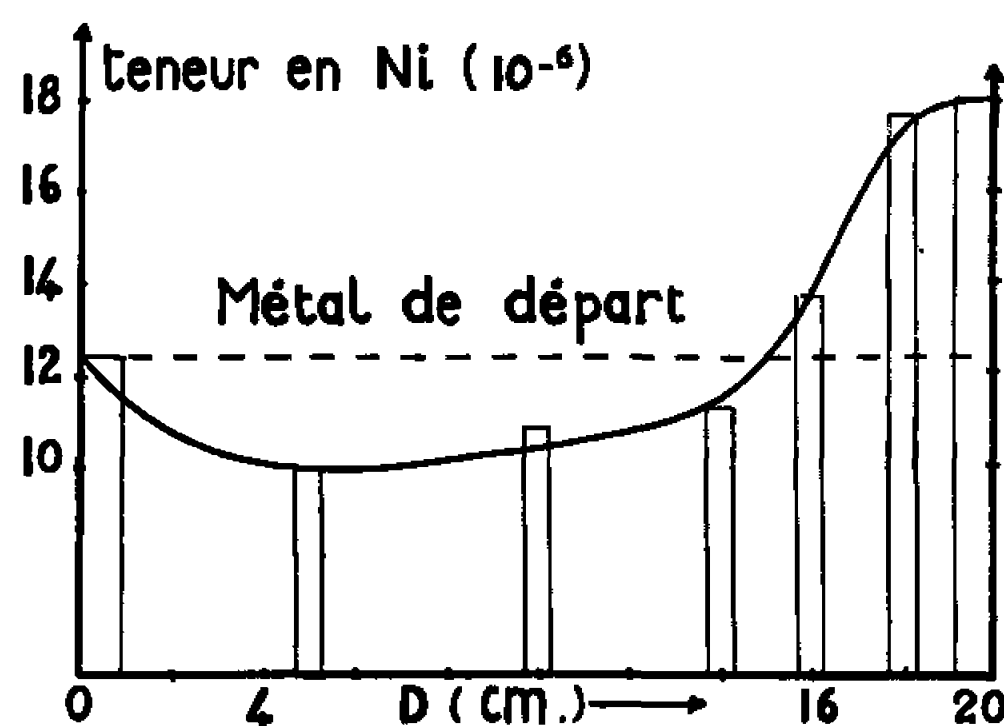


Fig. 3.

Afin d'assurer une progression régulière de l'interface et de maintenir constante la longueur de la zone, points particulièrement importants dans le cas d'un mouvement aussi lent, nous avons adapté à notre problème, le dispositif de régulation de la température décrit par Reich et Montariol <sup>(5)</sup>. Le chauffage est effectué par un four électrique plat, à rayonnement direct de façon à obtenir un fort gradient de température. Pour éviter tout risque de pollution en cours de traitement, l'enceinte est conçue d'après les techniques de l'ultravide. Les tubes de recuit en silice sont raccordés aux pièces en laiton par collage avec l'alliage eutectique In-Sn fondu et resolidifié <sup>(6)</sup>. L'enceinte sera scellée avant le traitement, en raison de l'intérêt présenté par cette technique <sup>(7)</sup>.

Dans le cas du zirconium, nous avons opéré sous atmosphère statique d'argon purifié, à l'intérieur de l'enceinte, par action d'un « getter » constitué par de l'alliage Ti-Zr (50-50) porté à 850°C.



Dans le cas du fer, nous avons aussi opéré sous atmosphère d'hydrogène de très haute pureté. Le procédé est alors le suivant : l'enceinte est dégazée à  $80^{\circ}\text{C}$  sous un vide de  $5 \cdot 10^{-7}$  torr, la tournure Ti-Zr étant chauffée à  $900^{\circ}\text{C}$ . On introduit, après isolation des pompes, une quantité déterminée d'hydrogène. On laisse refroidir la tournure jusqu'à la température ambiante. Ce faisant, elle absorbe l'hydrogène par formation d'hydrure. On fait de nouveau un vide poussé dans l'enceinte pour évacuer tout l'hydrogène résiduel et l'on scelle.

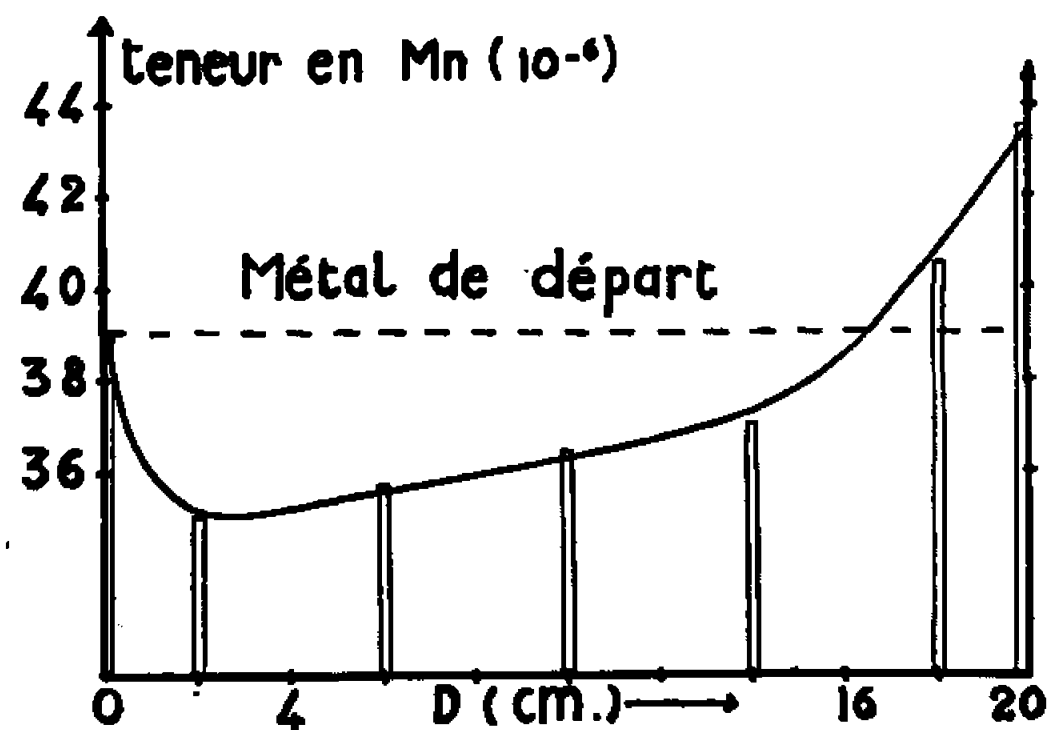


Fig. 4.

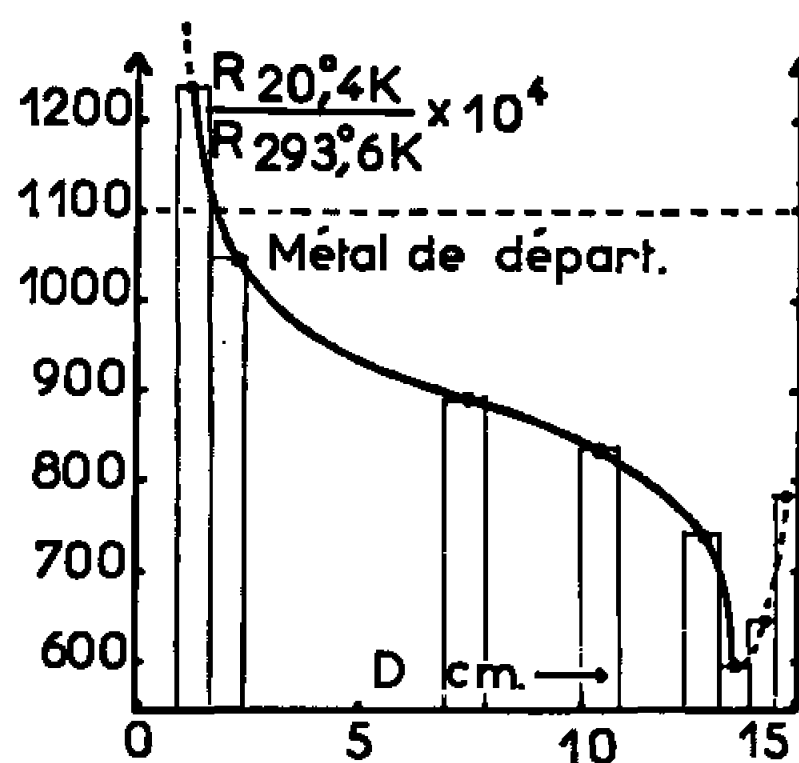


Fig. 5.

Par réchauffage de la tournure, on obtiendra un hydrogène très pur. Il sera de plus, continuellement purifié en cours de traitement par un cyclage thermique entraînant une absorption et une désorption. Dans ces conditions, la teneur en carbone dans le fer est abaissée à  $6 \cdot 10^{-6}$  après recuit de 300 h à  $860^{\circ}\text{C}$ .

Les figures 3 et 4, donnent la répartition du nickel et du manganèse le long d'un barreau de fer « OH » ayant subi 4 passages de zone transformée. Le nickel est dosé par colorimétrie et le manganèse par comptage  $\gamma$  en phase solide, après radioactivation.

La figure 5, donne la variation du rapport de résistivité le long d'un barreau de zirconium ayant subi quatre passages sous argon. La résistivité électrique pouvant être reliée directement à la teneur en oxygène et en azote (\*), cette courbe montre une ségrégation importante de ces impuretés vers la tête du barreau. L'échantillon prélevé juste en



tête n'a pu être mesuré, car il n'était pas possible de le laminier en raison de sa trop grande fragilité. La figure 6, donne la variation de la dureté sous 300 g de charge, le long du même barreau. Cette courbe est tout à fait semblable à celle de résistivité. Elle montre en particulier, la valeur extrêmement élevée de l'échantillon non laminable. Cette valeur correspond à une teneur en oxygène voisine de  $5\,000 \cdot 10^{-6}$  (<sup>9</sup>).

La purification obtenue est plus importante dans le cas du zirconium que dans celui du fer. Ceci s'explique par la valeur des coefficients de diffusion dans les deux phases.

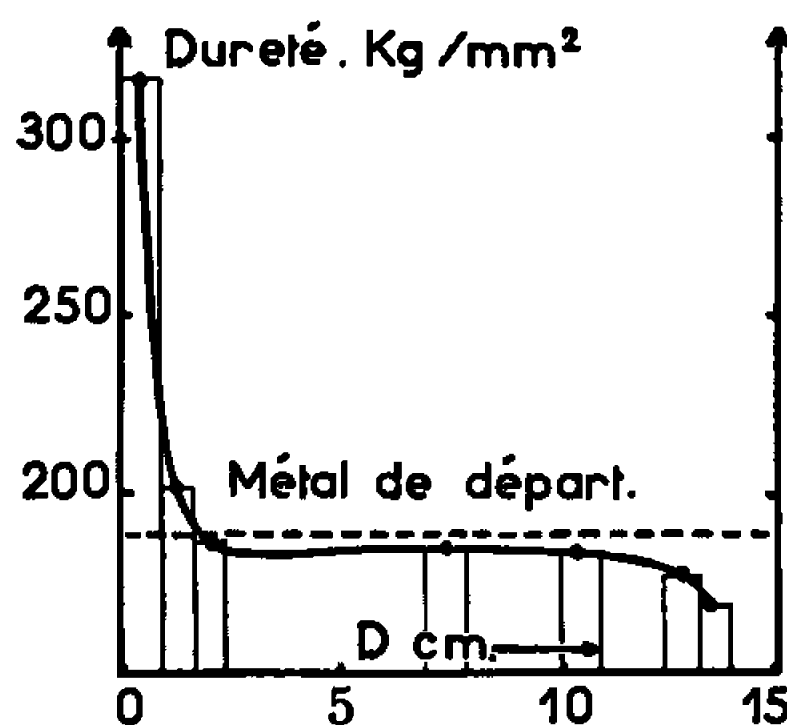


Fig. 6.

La diffusion dans le fer est plus rapide, au voisinage de la température de transformation, en phase  $\alpha$  qu'en phase  $\gamma$ . Il y a donc, de part et d'autre de la zone transformée une réhomogénéisation qui atténue l'effet de partage dû au changement de phase. Cependant, grâce au gradient de température très accentué, cette réhomogénéisation ne peut pas se produire tout le long des parties encadrant la zone.

Dans le zirconium, au contraire la diffusion est dix fois plus rapide en phase  $\beta$  qu'en phase  $\alpha$ , à la température de transformation (<sup>10</sup>). Ceci favorise l'homogénéisation de la zone transformée. L'importance de la ségrégation s'explique également par les valeurs élevées des coefficients de partage théoriques ( $C_\alpha/C_\beta$ ) : 20 pour l'oxygène et 40 pour l'azote. Elle permet d'envisager un emploi systématique de cette méthode pour la purification du zirconium.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) W. G. PFANN, *Metallurgical Rev.*, 5, 1957, p. 50.

(<sup>2</sup>) P. LEHR et J. P. LANGERON, *Rev. Mét.*, 55, 1958, p. 829.

(<sup>3</sup>) M. BILLION et J. P. LANGERON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 152.

(<sup>4</sup>) J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 204.

(<sup>5</sup>) R. REICH et F. MONTARIOL, *Mesure et Contrôle industriel*, 294, 1961, p. 1343; 295, 1961, p. 1455; 296, 1962, p. 71.

(<sup>6</sup>) J. P. LANGERON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4436.

(<sup>7</sup>) J. P. LANGERON, *Thèse*, Paris (*Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 547).

(<sup>8</sup>) L. RENUCCI, J. P. LANGERON et P. LEHR, *Mém. Sci. Rev. Métal.*, 9, 1961, p. 699.

(<sup>9</sup>) A. DUBERTRET et P. LEHR, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1147.

(<sup>10</sup>) J. DEBUIGNE, Communication personnelle.

(Laboratoire de Métallurgie E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>  
et Centre d'Études de Chimie Métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)



MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence par autoradiographie d'une diffusion intergranulaire de l'uranium dans le monocarbure d'uranium.* Note (\*) de MM. PHILIPPE VILLAIN et JEAN-FRANÇOIS MARIN, transmise par M. Louis Néel.

L'existence de diffusion intergranulaire dans le monocarbure d'uranium est étudiée par autoradiographie. Cette diffusion permet de suivre la migration des joints de grain qui peut être continue ou discontinue, l'emplacement de l'ancien joint restant marqué par l'uranium 235 ayant diffusé dans ce dernier.

L'hypothèse de Mott rend compte de la diffusivité anormalement élevée observée pour les joints en mouvement.

Pour déterminer les coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans le monocarbure d'uranium, nous utilisons la méthode du dépôt mince de monocarbure enrichi à 90 % en uranium 235. Le dépôt est réalisé par évaporation sur un échantillon froid, d'une cible en monocarbure enrichi, soumise au bombardement électronique. Les recuits de diffusion ont lieu sous vide à différentes températures. Afin de stabiliser la taille des grains et de contrôler la composition des échantillons étudiés, ceux-ci sont recuits sous vide avant dépôt à des températures et pendant des temps variables, de l'ordre de 1900°C pendant 24 h. En traitant ainsi un monocarbure sous-stœchiométrique, on obtient, par suite de l'évaporation préférentielle de l'uranium, des échantillons présentant des écarts à la stœchiométrie variés (suivant le temps de recuit) où la taille des grains est approximativement stabilisée. Les résultats décrits ci-dessous sont relatifs à un monocarbure très sensiblement stœchiométrique.

Le recuit de diffusion a été effectué à 1790°C pendant 35 h. Les figures 1 a et 2 a représentent les autoradiographies obtenues après abrasions de 5,2 et 7,6  $\mu$ . Elles sont effectuées sur plaques nucléaires Ilford L<sub>2</sub> dont l'émulsion a une épaisseur de 50  $\mu$ , les temps de pose variant de 12 h à 4 jours selon l'activité de l'échantillon. Elles mettent en évidence l'existence d'une importante diffusion intergranulaire de l'uranium dans le monocarbure d'uranium. Remarquons que l'importance de cette diffusion ne peut être attribuée à la présence éventuelle aux joints de grains de traces d'uranium libre, liquide à la température de nos expériences. En effet, la même diffusion a été observée dans un échantillon contenant du dicarbure d'uranium donc certainement exempt d'uranium.

Cette diffusion intergranulaire permet en outre une étude directe de la migration des joints de grains de l'échantillon de monocarbure. Les figures 1 a et 2 a montrent que cette migration peut être discontinue ou continue (il s'agit peut-être alors de discontinuités successives trop



rapprochées pour être séparables), une diffusion intergranulaire nouvelle correspondant à chaque position successive du joint.

La discontinuité des noircissements observés, signalée par ailleurs lors de l'étude de la diffusion du plutonium dans l'uranium  $\alpha$  (<sup>1</sup>), indique



Fig. 1 *a.* — Autoradiographie de l'échantillon de monocarbure d'uranium, après abrasion de 5,2  $\mu$ . (G  $\times$  20.)



Fig. 1 *b.* — Micrographie correspondante après attaque au réactif nitroacétique. (G  $\times$  20.)

que le traceur ayant diffusé dans le joint n'est pas entraîné par ce dernier lors de ses déplacements mais reste à son emplacement initial, qu'il matérialise sur la plaque photographique.

Dans tous les cas, l'étude photométrique de la plaque montre que le noircissement de la zone balayée par le joint, au cours de son déplacement, est considérablement plus intense que ne permet de le prévoir la vitesse



de diffusion de l'uranium actif dans un joint fixe. La vitesse minimale de déplacement d'un tel joint étant, dans nos expériences, de l'ordre de  $20 \text{ \AA/s}$ , le traceur n'a pas assez de temps pour pénétrer par diffusion intergranulaire simple jusqu'aux profondeurs observées.

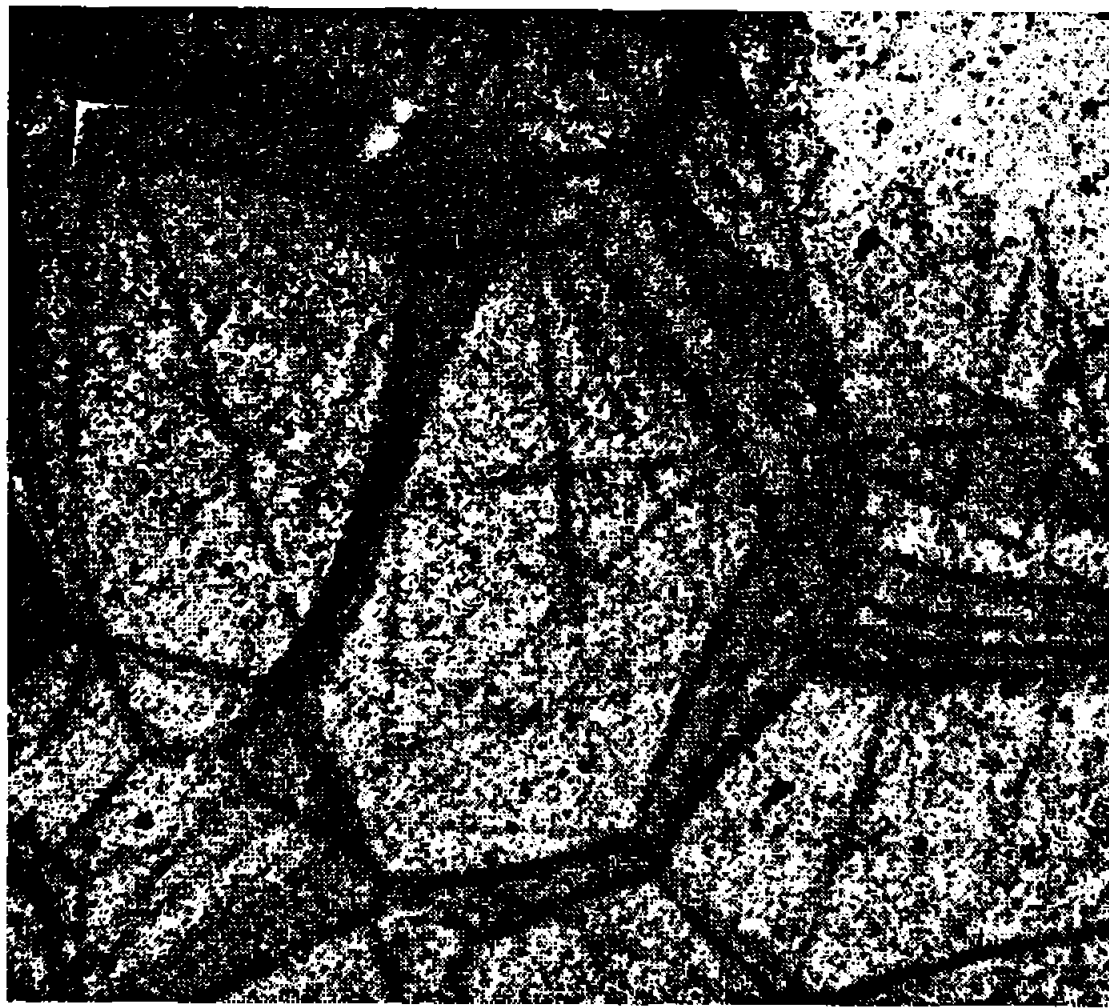


Fig. 2 *a*. — Autoradiographie de l'échantillon de monocarbure d'uranium, après abrasion de  $7,6 \mu$ . ( $G \times 25$ .)

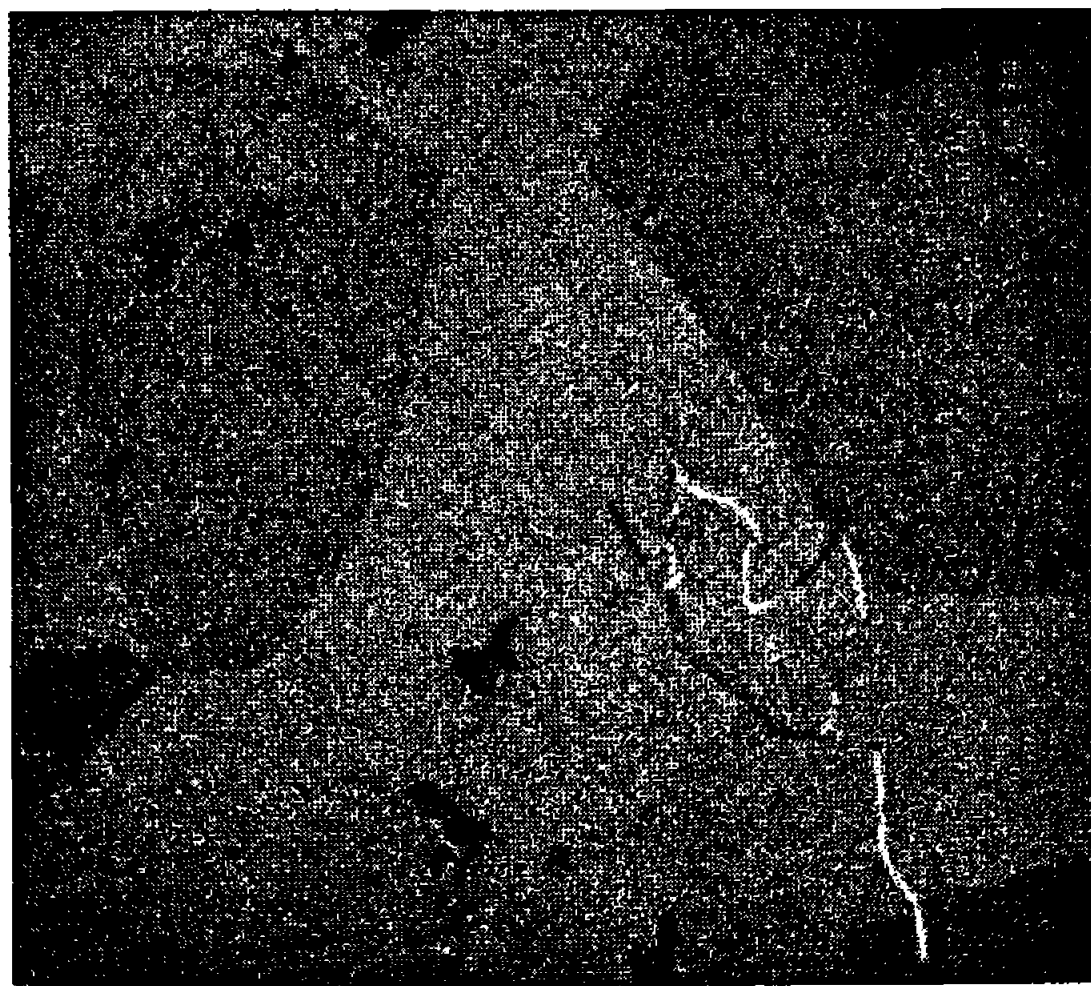


Fig. 2 *b*. — Micrographie correspondante après attaque au réactif nitroacétique. ( $G \times 25$ .)

*N. B.* — Les porosités observées sur les figures n'existent pas lors du traitement de diffusion. Elles apparaissent seulement par suite du vieillissement de l'échantillon lors des rectifications et abrasions.

Plusieurs causes peuvent être envisagées pour ce phénomène :

Le joint mobile a toujours à son aplomb une zone de dépôt sans cesse renouvelée et appauvrie seulement par la diffusion en volume, donc toujours



plus riche que celle existant s'il ne se déplaçait pas et qu'il appauvrirait rapidement.

Le mécanisme même de la migration peut entraîner une diffusivité anormalement élevée. Les migrations sont, par ailleurs, de trop grande amplitude pour être expliquées par un mécanisme du même type que celui de la diffusion intergranulaire. L'hypothèse de Mott <sup>(2)</sup> selon laquelle la migration s'opère par fusion et recristallisation de groupes d'atomes d'une face à l'autre du joint en mouvement expliquerait ici de façon satisfaisante la grande diffusivité observée à l'aplomb d'un joint en mouvement.

Enfin les discontinuités observées dans certaines migrations peuvent être attribuées à l'ancrage occasionnel du joint sur des impuretés ou inclusions. Lorsque la force de migration (elle-même liée à la désorientation relative des deux grains) redevient supérieure à la force d'ancrage, la migration reprend très rapidement jusqu'à nouvel arrêt et ainsi de suite.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

<sup>(1)</sup> M. DUPUY et D. CALAIS, *J. M. N.*, 19, 1966, p. 103.

<sup>(2)</sup> N. F. MOTT, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 301.

(Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



1967 — Série C C. R. Acad. Sc. Paris, t. 262 (15 juin 1966).

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Traitements électrochimiques de surfaces métalliques frottantes* <sup>(1)</sup>. Note (\*) de MM. JACQUES-JEAN CAUHET et JEAN-MARIE GEORGES, présentée par M. Maurice Roy.

Par traitement anodique en bain de sels ignés, il est possible de protéger des pièces frottantes contre l'usure à sec.

Lorsqu'une surface d'acier frotte, elle subit trois formes principales de vieillissement : 1° une fatigue des couches superficielles, accrue par la remontée du point de Hertz [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>]; 2° un labourage par abrasion [<sup>(5)</sup>, et plissement des structures cristallines en bourrelet frontal <sup>(6)</sup>, 3° des

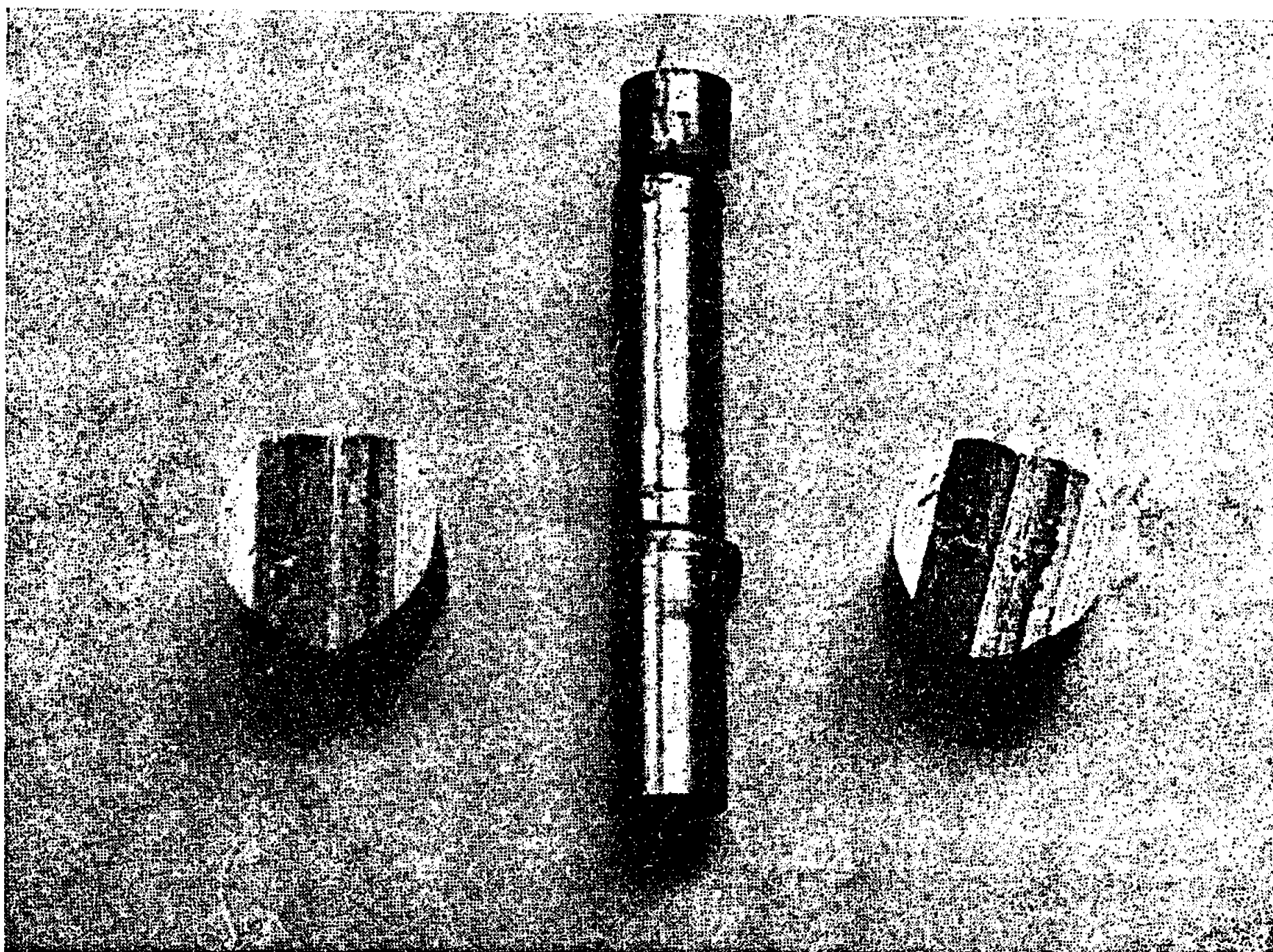


Fig. 1. — Éprouvette non traitée après l'essai « Faville ».

arrachements et transports de métal provenant de microsoudures par fusions locales <sup>(7)</sup>.

La lubrification à haute température fait appel, soit à des liquides tels que métaux ou sels fondus [<sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>], soit à des solides à structures feuilletée tels que graphite ou bisulfure de molybdène <sup>(10)</sup>, soit à des oxydes métalliques <sup>(11)</sup>. Un autre procédé consiste en un traitement thermochimique préalable des pièces dans un bain de sels fondus.

On sait qu'à partir de 560°C un traitement dans un bain de sels, constitué de  $\text{KCNO}$  68 % +  $\text{KCN}$  11 % +  $\text{K}_2\text{CO}_3$  21 %, remédie aux trois inconvénients mentionnés plus haut. L'azote diffusant sur une profondeur de 0,5 mm, consolide la structure du point de vue de la fatigue. Une couche



très dure, de 10 à 15  $\mu$  d'épaisseur, améliore la résistance à l'abrasion. Les nitrures et carbures superficiels, à haut point de fusion, préservent la pièce des soudures locales. Le principal inconvénient d'un tel traitement est la température élevée, souvent incompatible avec de bonnes caractéristiques mécaniques des pièces.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'effet de traitements anodiques en bain igné de divers sels. L'éprouvette, en acier XC 32 *f* recuit, de diamètre 6,5 mm, hauteur 40 mm, soigneusement rectifiée, est montée en anode au centre d'un cylindre d'acier de diamètre 25 mm, hauteur 40 mm,

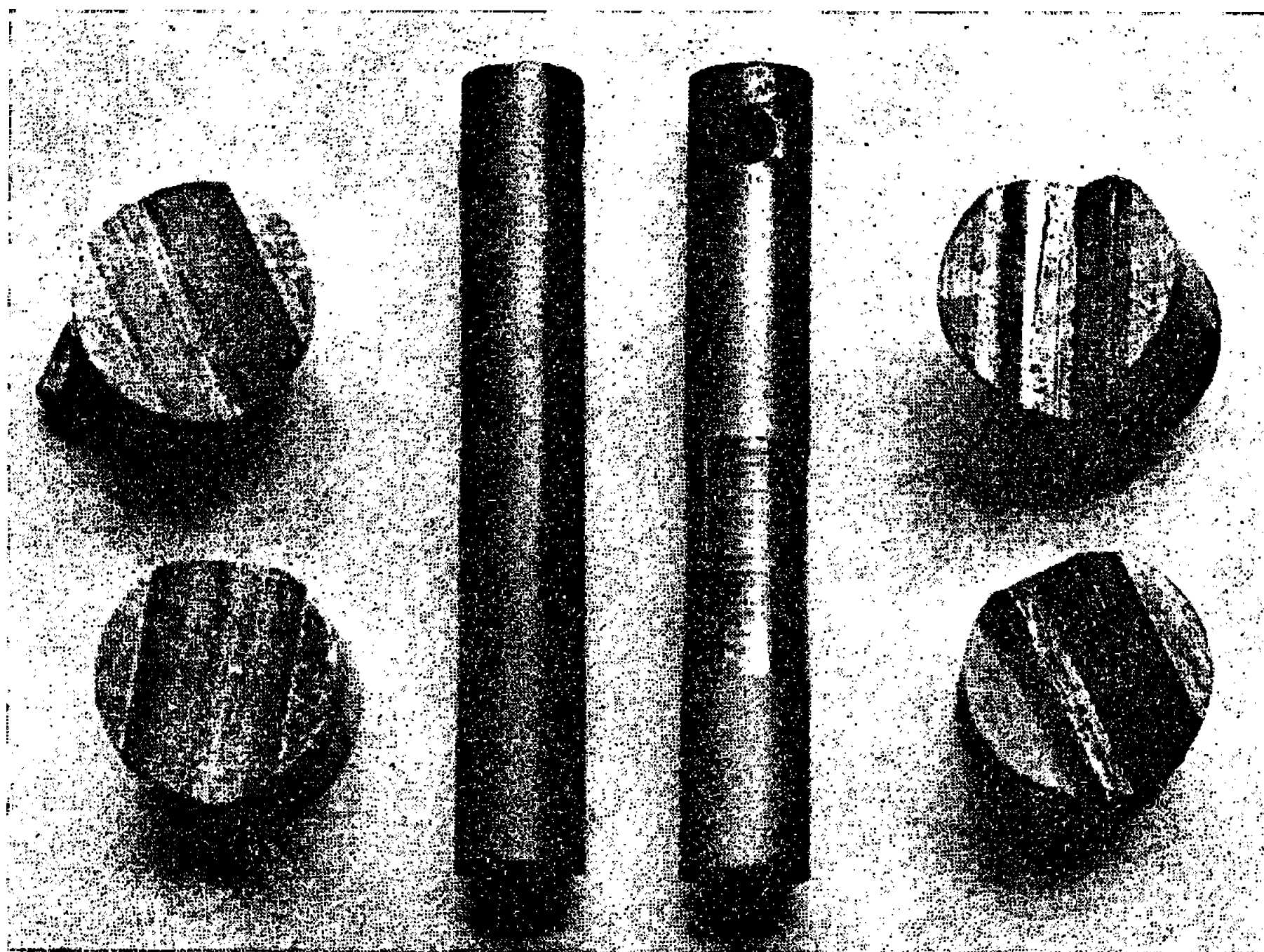


Fig. 2. — Éprouvettes traitées avant et après l'essai « Faville ».

jouant le rôle de cathode. Dans un intervalle de densité de courant 6,0-25 A/dm<sup>2</sup>, le bain de cyanate de potassium pur est soit inactif, soit simplement corrosif. En ajoutant 1 % de carbonate de potassium, une microcouche adhérente se développe. Au-delà de 6 % de carbonate la couche devient fragile et s'effrite. L'addition de ferro- et ferricyanure de potassium abaisse la différence de potentiel entre électrodes, à densité de courant égale, et améliore l'état de surface final.

Une étude systématique nous a permis de définir les meilleures conditions expérimentales : temps d'électrolyse, 10 mn; température, 350°C; densité de courant, 6 A/dm<sup>2</sup> (correspondant à une différence de potentiel de 1,5 V); composition pondérale du bain : KCNO, 97 %; KCN, 1 %; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 %; K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 0,5 %; K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 0,5 %.

Des éprouvettes traitées et non traitées sont soumises à l'essai « Faville » (\*). Elles sont placées entre deux mors taillés en V à 90°, en même



nuance d'acier, comme l'indiquent les figures 1 et 2. Elles tournent à 350 tr/mn.

La force  $f$  de serrage des mors croît en fonction du temps  $t$  à raison de  $10 \text{ kgf.s}^{-1}$ . On arrête l'essai soit au grippage, soit au moment où le fluage de l'éprouvette qui s'échauffe compense le rapprochement des mors. L'indice de qualité de surfaces frottantes est donné par l'expression  $\int_0^t f dt$ .

L'éprouvette non traitée grippe dans les quatre premières secondes de l'essai à la machine Faville. L'éprouvette traitée présente un indice de qualité de  $20\,000 \pm 3\,000 \text{ kgf.s}^{-1}$ . Le coefficient de frottement reste constant et égal à 0,25.

Les figures 1 et 2 montrent l'aspect, après l'essai, respectivement d'une éprouvette non traitée et traitée électrochimiquement.

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(1) Travaux partiellement commandités par la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) PORITSKY, *J. Appl. Mech.*, 17, 1950.

(3) M. M. SAVERINE, rapporté par S. B. AJNBINDER, *Mekhanika i Machinislranic*, n° 16, 1962.

(4) R. COURTEL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3293.

(5) R. HOLM, *Mechanical Wear Amer. Soc. Metals*, 1950.

(6) R. COURTEL, *Métaux*, n°s 473-474, janvier-février 1965.

(7) BOWDEN et TABOR, *Friction et Lubrification*, Dunod, Paris, 1959, p. 31.

(8) FIALKO et DINTZIES, *Khim. Tekhnol. Topl. Masei U. R. S. S.*, 9, n° 3, 1964, p. 54-58.

(9) R. BORNEMANN et M. GODET, *Revue de l'I. F. P.*, 20, n° 10, octobre 1965, p. 1575-1599.

(10) J. J. CAUBET, *Théorie et Pratique industrielle du frottement*, Dunod Technip, 1964, 13.3 et 2.3.1.3.

(11) *Sci. Lub.*, 11, n° 2, 1959, p. 11.

(Centre Stéphanois de Recherche  
« Hydromécanique et Frottement »,  
79, rue Neyron, Saint-Étienne, Loire.)

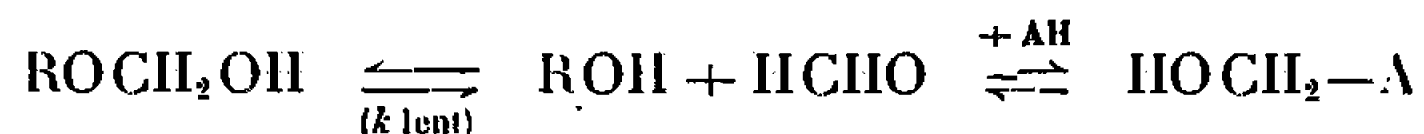


CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les équilibres de formation et la vitesse de décomposition des hémiacétals et des hémimercaptals dérivés du formol.* Note (\*) de M. PHILIPPE LE HÉNAFF, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition des hémiacétals  $\text{ROCH}_2\text{OH}$  en alcool et formaldéhyde est une réaction monomoléculaire catalysée par les acides et les bases; une méthode cinétique permet la mesure des constantes d'équilibre de formation de  $\text{ROCH}_2\text{OH}$  en solution hydroalcoolique. Extension au cas des dérivés des phénols et des mercaptans.

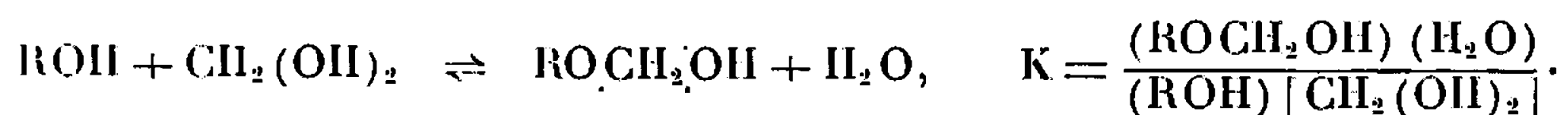
Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, nous avons signalé que la réaction du formol aqueux avec les réactifs du groupe carbonyle était précédée d'une déshydratation relativement lente du méthylèneglycol  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  en formaldéhyde  $\text{HCHO}$ , ce dernier réagissant alors très rapidement avec le réactif. La vitesse de la réaction globale correspond donc à la vitesse de déshydratation de  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ . Nous avons pensé qu'un schéma semblable pouvait s'appliquer à la décomposition des hémiacétals  $\text{ROCH}_2\text{OH}$  en alcool  $\text{ROH}$  et formaldéhyde  $\text{HCHO}$ . Effectivement, ces hémiacétals réagissent avec les réactifs du groupe  $\text{>CO}$  en solution aqueuse suivant une réaction du 1<sup>er</sup> ordre en hémiacétal et d'ordre 0 en réactif antagoniste. Les constantes de vitesse observées sont nettement plus faibles que celle relative au méthylèneglycol, ce qui exclut une transformation rapide de  $\text{ROCH}_2\text{OH}$  en  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , précédant la réaction éventuelle de ce dernier avec le réactif. Comme la déshydratation du méthylèneglycol, la réaction est sensible à la catalyse généralisée par les acides et les bases, déjà étudiée par Bell et coll. <sup>(2)</sup> dans le cas de l'hydratation et de la déshydratation de nombreux aldéhydes.

L'ensemble de nos résultats peut s'interpréter par la série des deux réactions suivantes dont la première au moins est catalysée par les acides et les bases :



Une étude détaillée du cas de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$  donne les résultats numériques suivants à 20° ( $k$  en  $\text{s}^{-1}$  pour l'eau, en  $\text{l.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour les réactions catalysées) :  $\text{H}_2\text{O}$   $1,42 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{H}^+$   $0,234$ ;  $\text{OH}^-$   $1,51 \cdot 10^3$ ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$   $2,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$   $7,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{BO}_2^-$   $0,96$ ;  $\text{SO}_3^{=}$   $5,8 \cdot 10^{-2}$ . Chaleur de formation de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$  à partir de formol et d'alcool dilué :  $Q = + 1,3 \pm 0,2$  cal. Énergie d'activation de la réaction non catalysée : 15,4 cal.

Les différences de vitesse observées entre le méthylèneglycol et les hémiacétals donnent un moyen de déterminer par analyse cinétique l'équilibre suivant, qui n'avait encore pu être étudié faute de moyen d'analyse :



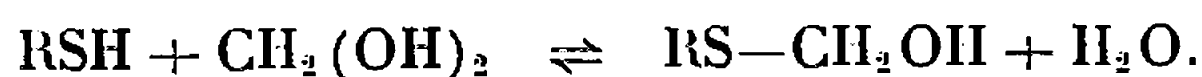


Le tableau I indique les résultats obtenus ainsi que les constantes de vitesse observées pour l'hémiacétal pur. Dans le cas des alcools *t*-butylique et *t*-amylique, l'ordre de réaction est très différent de 1 et il semble que le formol dissous soit en grande partie polymérisé à l'état de  $R(OCH_2)_n-OH$ . Pour les glycols, on a admis que les deux groupes-OH réagissaient également.

Composé.	$K$ (équilibre à 20° C).	$10^3 \cdot k_{H_2O}$ à 20°.
Méthylèneglycol { (eau).....		3,9
{ (eau-dioxanne).....		3,3
Méthanol.....	32 $\pm$ 4	1,40
Éthanol.....	21 $\pm$ 3	1,22
Propanol normal.....	19,1 $\pm$ 2	1,06
Butanol primaire { (eau).....	19,0 $\pm$ 3	1,11
{ (eau-dioxanne).....	16,5 $\pm$ 2,5	1,00
Isopropanol { (eau).....	10 $\pm$ 1,5	1,20
{ (eau-dioxanne).....	7,2 $\pm$ 1,5	1,08
Butanol secondaire (eau-dioxanne).....	5,6 $\pm$ 0,6	0,87
Alcool tétrahydrofurfurylique.....	14,5 $\pm$ 1,5	0,63
Éthylèneglycol.....	15,7 $\pm$ 2,2	0,85
Butanediol-1.4.....	16,4 $\pm$ 1,6	1,07
Diéthylèneglycol.....	15,7 $\pm$ 1,2	0,68
Cellosolve.....	18,9 $\pm$ 2	0,55
Carbitol.....	15,8 $\pm$ 1,5	0,55

Lors de la réaction d'un mélange de formol et de phénol (ou de *m*-crésol) sur le chorhydrate d'hydroxylamine, on observe une constante de vitesse égale à celle du méthylèneglycol pur. Ceci peut s'expliquer par l'absence d'hémiacétal en quantité appréciable ou bien par une coïncidence peu probable des constantes de vitesse de l'hémiacétal et de  $CH_2(OH)_2$ . En effet, le pH d'une solution tampon de phénol n'est pas modifié par l'addition de formol, ce qui s'accorde avec les travaux de Martin <sup>(3)</sup>. Compte tenu de la précision des mesures, la constante  $K$  correspondante est inférieure à 3. Dans le cas des solutions tampons d'acide acétique, on trouve  $K \leq 3$  pour la formation des hémiesters  $RCO_2CH_2OH$ .

Les hémimercaptals sont beaucoup plus stables que les hémiacétals. Si leur décomposition est extrêmement rapide en milieu neutre, elle se ralentit cependant en milieu acide, soit par suite de la formation de sel  $R-S^+H-CH_2OH$  ou  $R-S^+=CH_2$ , soit par suite de la difficulté de former le composé transitoire  $RS-CH_2O^-$ , préalable peut-être nécessaire à la décomposition de l'hémimercaptal [analogie avec les dérivés hydroxyméthylés des amines secondaires <sup>(4)</sup>]. Il devient possible de doser à l'iode le mercaptan libre en équilibre avec l'hémimercaptal; connaissant les quantités de formol et de mercaptan introduites à l'origine, on peut calculer la constante de l'équilibre :



D'autre part, l'addition de formol relève le pH des solutions tampons de mercaptan par suite de la formation d'hémimercaptal, moins acide que le



mercaptan de départ. On peut alors déduire du pH et des quantités de réactifs la constante d'équilibre de la réaction. Pour l'acide thioglycolique, on trouve  $K = 26\,000 \pm 1\,500$  par dosage à l'iode et  $K = 28\,000 \pm 3\,500$  au pH-mètre. Dans le cas du thioglycol  $\text{HSCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ , le dosage à l'iode donne des résultats élevés en raison d'une fixation rapide d'iode sur le thioéther; la constante d'équilibre ainsi calculée est nettement plus basse que celle déduite de l'étude du pH,  $K = 28\,000 \pm 4\,000$ .

L'ensemble de ces résultats montre que la formation des dérivés méthylolés des groupes  $\text{—OH}$  et  $\text{—SH}$  est très facile avec les mercaptans, fait déjà noté par Kallen et Jencks (<sup>5</sup>), moins facile avec les alcools, très difficile avec les phénols et les acides. En ce qui concerne les alcools, les contraintes stériques paraissent jouer un grand rôle dans la stabilité de ces composés. Par contre, les vitesses de décomposition de ces hémiacétals ne semblent guère influencées par les facteurs stériques; la présence d'un autre atome d'oxygène dans la molécule ralentit cependant nettement la vitesse. Ces études cinétiques montrent par ailleurs que la transformation de l'hémiacétal en méthylèneglycol doit passer par l'intermédiaire du formaldéhyde anhydre et non se produire directement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1<sup>o</sup> *Mesure des vitesses de réaction des hémiacétals.* — 2 ml d'une solution 0,5 M d'hémiacétal anhydre, préparée par dissolution de trioxyméthylène dans l'alcool ROH légèrement alcalinisé, sont ajoutés à une solution agitée du réactif ( $\text{ClH.H}_2\text{N—NHCONH}_2$ ,  $\text{ClH.H}_2\text{N—NH}_2$ ,  $\text{ClH.NH}_2\text{OH}$  ou  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ ) dans laquelle plonge l'électrode d'un pH-mètre réglé au pH de travail choisi. La variation de pH qui résulte de la réaction est compensée par l'addition de base ou d'acide dont le volume est noté en fonction du temps; de la courbe obtenue, on déduit la constante de vitesse de la réaction. L'analyse des mélanges  $\text{ROCH}_2\text{OH—CH}_2(\text{OH})_2$  se fait suivant la même technique : 100 ml de  $\text{NH}_2\text{OH.ClH}$  0,05 M ajusté à pH 4,8 sont additionnés de 10 ml de prise d'essai 0,2 M en formol. On dose l'acide libéré par  $\text{BO}_2\text{Na}$  0,2 M. Un calcul graphique simple (<sup>6</sup>) donne le pourcentage d'hémiacétal contenu dans la prise d'essai à partir des courbes de vitesses observées. Pour chaque alcool, 6 à 10 mesures ont été faites à des concentrations en alcool variant de 3 à 70 %.

2<sup>o</sup> *Effet du formol sur les mélanges tampons phénate, acétate et mercaptide.* — La technique employée est analogue à celle de Lévy (<sup>7</sup>), les déterminations de constantes étant effectuées numériquement et non graphiquement. La variation de pH des tampons phénol, *m*-crésol, *p*-chlorophénol et acide acétique est inférieure à 3/100 d'unité de pH jusqu'à des concentrations 1 M en formol.

Dans le cas des mercaptans, on doit tenir compte des quantités d'ions  $\text{OH}^-$  libres et d'anion du formaldéhyde ( $\text{pK } 13$  à  $20^0$ ); des essais sans mercaptan permettent de recueillir les données nécessaires.



3° *Dosage à l'iode des hémimercaptals.* — Une prise d'essai (10 à 20 ml) d'une solution aqueuse d'hémimercaptal est additionnée à 50 ml de HCl 0,5 M, contenant un peu de glace propre. On verse ensuite de l'iode N/50 jusqu'à coloration de l'empois d'amidon; virage fugace par suite de la réaction de l'iode en excès sur l'hémimercaptal. Le mercaptan total est dosé sur une autre prise d'essai par addition d'iode en milieu tampon acétique pH 4,8; à ce pH, l'hémimercaptal se dissocie en effet rapidement.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) P. LE HÉNAFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1752.

(2) R. P. BELL et W. C. HIGGINSON, *Proc. Roy. Soc., A*, 197, 1949, p. 141.

(3) J. S. FITZGERALD et R. J. L. MARTIN, *Austr. J. Chem.*, 8, 1955, p. 194.

(4) P. LE HÉNAFF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3113.

(5) R. G. KALLEN et W. P. JENCKS, *J. Biol. Chem.*, à paraître.

(6) T. S. LEE, *Organic Analysis*, 2, p. 246, Interscience Publishers, New York, 1954.

(7) M. LÉVY et D. E. SILBERMAN, *J. Biol. Chem.*, 118, 1937, p. 723.

(Laboratoire de Chimie tinctoriale,  
Conservatoire National des Arts et Métiers,  
292, rue Saint-Martin, Paris, 3<sup>e</sup>.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale du composé*  $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$ . Note (\*) de MM. JEAN-LOUIS DAMON, FRANÇOIS PERMINGEAT et JEAN PROTAS, présentée par M. Jean Wyart.

$\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$  se présente sous la forme de cristaux noirs, opaques, de symétrie quadratique :  $a = 9,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{mes}} = 4,66 \pm 0,01$ . Groupe spatial :  $\text{I } 4_1/\text{acd}$ . La structure a été déterminée par comparaison avec les positions approchées des cations de la braunite  $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ . Des sections tridimensionnelles de la densité électronique ont permis de localiser les atomes d'oxygène. L'affinement des positions atomiques, effectué à l'aide de 266 réflexions obtenues avec le rayonnement  $\text{MoK}_\alpha$ , et comprises à l'intérieur d'une sphère de rayon  $s = 0,6491 \text{ \AA}^{-1}$  conduit au facteur résiduel  $R = 0,114$ .

Les atomes de silicium sont situés dans des tétraèdres et chacun de leurs sommets est relié à trois types d'octaèdres coordonnés au manganèse. Les atomes de calcium sont placés dans des cavités cubiques déformées.

Le composé  $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$  se présente en grains et en cristaux quadratiques bipyramidaux, tronqués ou non, de couleur noire, et opaques. On observe les faces (213), (211), (001), (112), (100) et (101) dont le développement est variable, surtout pour les trois premières. Elles ne nous ont donné que d'assez mauvaises mesures goniométriques conduisant à une valeur approchée du rapport  $c/a = 1,99 \pm 0,02$ .

Des analyses à la microsonde électronique ont révélé la présence des éléments Mn, Si, Ca et Fe avec les teneurs suivantes exprimées en oxydes :  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 79,7;  $\text{SiO}_2$ , 10,8;  $\text{CaO}$ , 9,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,2; total, 101,2. Calculés sur la base de 12 atomes d'oxygène, les rapports atomiques,

$$\text{Ca}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Si}:\text{O} = 1,04:5,85:0,09:0,97:12,$$

sont très voisins de ceux de la formule théorique  $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$ .

Les constantes réticulaires, déterminées sur des clichés de cristal tournant et de Weissenberg, confirment la symétrie quadratique :  $a = 9,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1,993 \pm 0,002$ ;  $V = 1682 \pm 2 \text{ \AA}^3$ . La maille élémentaire contient huit motifs  $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$ .

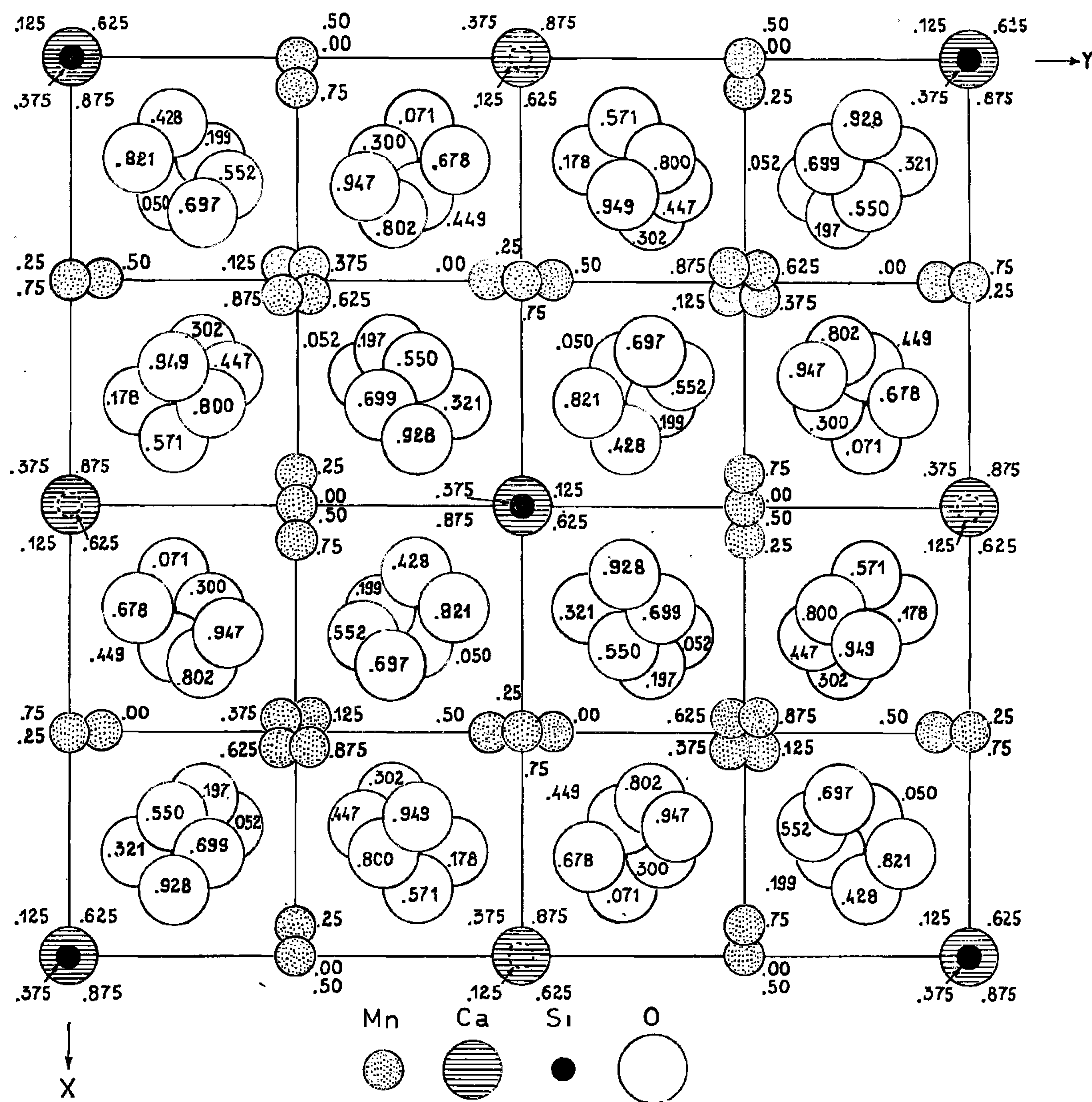
On en déduit la densité calculée  $d_c = 4,66 \pm 0,01$ , nettement inférieure à la densité mesurée, par la méthode hydrostatique, sur quelques cristaux :  $d_{\text{mes}} = 4,76 \pm 0,02$ . L'explication de cette divergence nous échappe pour le moment; nous espérons la trouver au cours de l'étude que nous poursuivons sur des composés voisins, en particulier sur des braunites naturelles.

Le réseau réciproque a été enregistré avec le rayonnement  $\text{K}_\alpha$  du molybdène sur des clichés de Weissenberg de strates normales à l'axe  $a$ , effectués à partir d'un cristal taillé en forme de sphère de rayon  $r = 0,18 \text{ mm}$ . Les conditions suivantes limitent l'apparition des réflexions :

$$\begin{array}{llll} h + k + l = 2n & \text{pour les taches} & hkl, \\ 2h + l = 4n & \text{»} & hhl, \\ h = 2n & \text{»} & hk0, \\ l = 2n & \text{»} & 0kl. \end{array}$$



Le seul groupe spatial est donc  $I 4_1/acd$  (n° 142). Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées à l'aide de la méthode des films multiples, par comparaison avec une échelle d'intensités étalonnées, puis corrigées successivement des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption.



Projection de la structure sur le plan  $xOy$ .  
L'origine a été choisie sur l'axe  $\bar{4}$ .

*Détermination de la structure.* —  $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$  présente de fortes analogies avec un minéral naturel, la braunite, qui cristallise également dans le système quadratique avec les paramètres :  $a = 9,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,66 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,983$  (moyennes de 11 mesures publiées par B. Mason et A. Byström, 1943) (<sup>1</sup>).

Cependant on attribue à la braunite la formule théorique  $\text{Mn}^{++}\text{Mn}_5^{+++}\text{SiO}_{12}$  dans laquelle interviendraient parfois (ce qui n'a encore jamais été établi avec certitude) des substitutions limitées par Mg, Ca, Ba et surtout Fe.



Des divergences existent également sur le plan structural, car la braunite appartient au groupe spatial  $I\bar{4}c2$ , qui est une hémiedrie du système quadratique (Mason et Byström, 1943). L'examen des positions atomiques révèle cependant que les cations sont peu éloignés des positions du groupe holoèdre  $I4_1/acd$ , et, en supposant que les atomes de calcium se substituent à ceux de manganèse, on peut, en première approximation, retenir une telle hypothèse de structure, dans laquelle les coordonnées initiales sont respectivement :  $Mn_1$  en  $16c$ ;  $Mn_2$  en  $16e$  avec  $x = 0$ ;  $Mn_3$  en  $16f$  avec  $x = 0,25$ ;  $Mn_4$  en  $8b$  et Si en  $8a$ . Ces données, utilisées pour calculer les facteurs de structure de 266 réflexions comprises à l'intérieur d'une sphère de rayon  $s = 0,6491 \text{ \AA}^{-1}$  ont permis également d'affiner les positions atomiques. Le facteur résiduel s'est abaissé à  $R = 0,294$ . Des sections de la densité électronique ont alors été réalisées normalement à l'axe  $c$ , après avoir affecté aux facteurs de structure observés les signes des facteurs de structure calculés. On a pu localiser trois atomes d'oxygène indépendants et repérer également le pic correspondant à la position de l'atome de calcium, Ca se substituant à  $Mn_4$ . Après avoir choisi un facteur d'agitation thermique général  $B = 0,68 \text{ \AA}^2$ , un affinement des coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés a donné un facteur résiduel  $R = 0,114$ . Le tableau I transcrit les valeurs des coordonnées fractionnaires rapportées à l'origine du groupe  $I4_1/acd$ , choisie sur le centre de symétrie et la figure 1 montre la projection de la structure sur le plan  $xOy$ .

TABLEAU I.

*Coordonnées atomiques rapportées à l'origine du groupe  $I4_1/acd$ , choisie sur le centre de symétrie.*

Si ( $8a$ ).....	0	$1/4$	$7/8$
Ca ( $8b$ ).....	0	$1/4$	$1/8$
$Mn_1$ ( $16c$ ).....	0	$1/2$	0
$Mn_2$ ( $16e$ ).....	$1/4$	0,217	0
$Mn_3$ ( $16f$ ).....	0,237	0,487	$1/8$
$O_1$ ( $32g$ ).....	0,158	0,367	0,050
$O_2$ ( $32g$ ).....	0,355	0,577	0,052
$O_3$ ( $32g$ ).....	0,076	0,638	0,071

*Description de la structure.* — Les trois atomes de manganèse indépendants sont placés dans trois types d'octaèdres, chacun d'eux ayant deux de ses sommets opposés liés à deux groupements  $[\text{SiO}_4]$ . Les atomes de silicium sont situés sur les axes  $\bar{4}$  et possèdent un entourage tétraédrique. Chaque sommet d'un tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$  légèrement déformé est lié aux trois types d'octaèdres. Le calcium, qui se trouve également sur les axes  $\bar{4}$ , est placé dans une cavité cubique, déformée, limitée par les arêtes des octaèdres.

L'affinement définitif des positions atomiques est en cours de réalisation et utilise toutes les réflexions observables autour de la direction  $[100]$



avec le rayonnement  $K_{\alpha}$  du molybdène : les résultats permettront de calculer les distances interatomiques et de fournir des renseignements sur la valence chimique de l'ion manganèse dans ce composé.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) A. BYSTRÖM et B. MASON, *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 16 B, n° 15, 1943, p. 1-8.

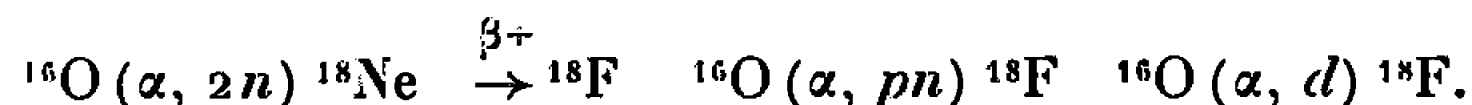
(Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine  
et Bureau de Recherches géologiques et minières,  
Orléans-la-Source, Loiret.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'étude des possibilités de dosage de l'oxygène dans l'aluminium par irradiation dans les particules  $\alpha$ .* Note (\*) de M<sup>me</sup> MICHÈLE DEVRIS et M. PHILIPPE ALBERT, présentée par M. Georges Chaudron.

Nos expériences effectuées sur de l'aluminium de très haute pureté ont mis en évidence des réactions nucléaires qui peuvent gêner ou même empêcher le dosage de l'oxygène. En irradiant par des  $\alpha$  d'énergie inférieure à 35 MeV, il est possible de doser dans l'aluminium des concentrations en oxygène supérieures à  $3 \cdot 10^{-6}$ .

L'irradiation de l'oxygène par des particules  $\alpha$  d'énergie supérieure à 20 MeV produit du fluor 18 par les réactions suivantes :



Nous nous sommes proposés d'utiliser ces réactions pour doser l'oxygène dans l'aluminium par une analyse non destructive. Les expériences ont été réalisées au cyclotron de Saclay et à celui de la Faculté des Sciences de Lyon. Nous avons utilisé les conditions expérimentales suivantes : trois feuilles de mica très minces ( $5 \mu$ ), servant de témoin d'activation sont placées devant l'échantillon d'aluminium, plaquette d'une épaisseur telle que le faisceau de particules  $\alpha$  incident soit totalement absorbé. Seule la troisième feuille de mica est conservée en tant qu'étalon : nous évitons ainsi les pertes dues aux noyaux de recul. Après irradiation, on élimine la pellicule d'alumine superficielle et une faible épaisseur de métal par décapage chimique. On mesure sélectivement par comptage en coïncidence les photons  $\gamma$  de 511 keV émis par annihilation des  $\beta^+$  du fluor 18.

Pour étalonner le dosage il faut connaître la répartition de l'activité de l'oxygène dans l'épaisseur d'aluminium. Engelmann (<sup>1</sup>), dans son travail de thèse, a déterminé la courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium en fonction de l'énergie des particules  $\alpha$ . Cette courbe est construite en représentant graphiquement les variations du rapport des activités de deux témoins de même teneur en oxygène placés devant et derrière une feuille mince du matériau étudié, en fonction de l'épaisseur de celle-ci. L'aire délimitée par la courbe est proportionnelle à l'activité totale de l'oxygène de l'échantillon. On appellera « épaisseur équivalente », celle d'un échantillon fictif de même activité globale pour lequel l'activation est supposée uniforme. La concentration de l'oxygène dans l'aluminium se calcule comme suit :

$$\text{Concentration O}_2(10^{-6}) = \frac{A_{\text{Al}}}{A_0} \frac{1}{\epsilon \rho s},$$

$A_{\text{Al}}$ , activité en fluor 18 de l'échantillon d'aluminium;

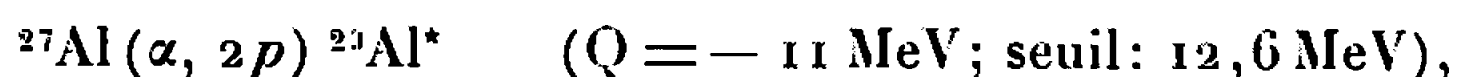
$A_0$ , activité spécifique de l'étalon mica irradié devant l'échantillon;



$\rho$ , masse spécifique de l'aluminium;  
 $s$ , surface irradiée;  
 $e$ , épaisseur équivalente de l'échantillon décapé.

Nos expériences effectuées sur de l'aluminium très pur ont mis en évidence des réactions nucléaires qui gênent ou empêchent ce dosage.

Les premières mesures de radioactivité sont perturbées par de très nombreuses coïncidences fortuites dues à la présence d'une grande quantité d'aluminium 29 de période 6,6 mn, émetteur de photons  $\gamma$  de 1,28 et 2,43 MeV. Ce radioisotope est produit par la réaction



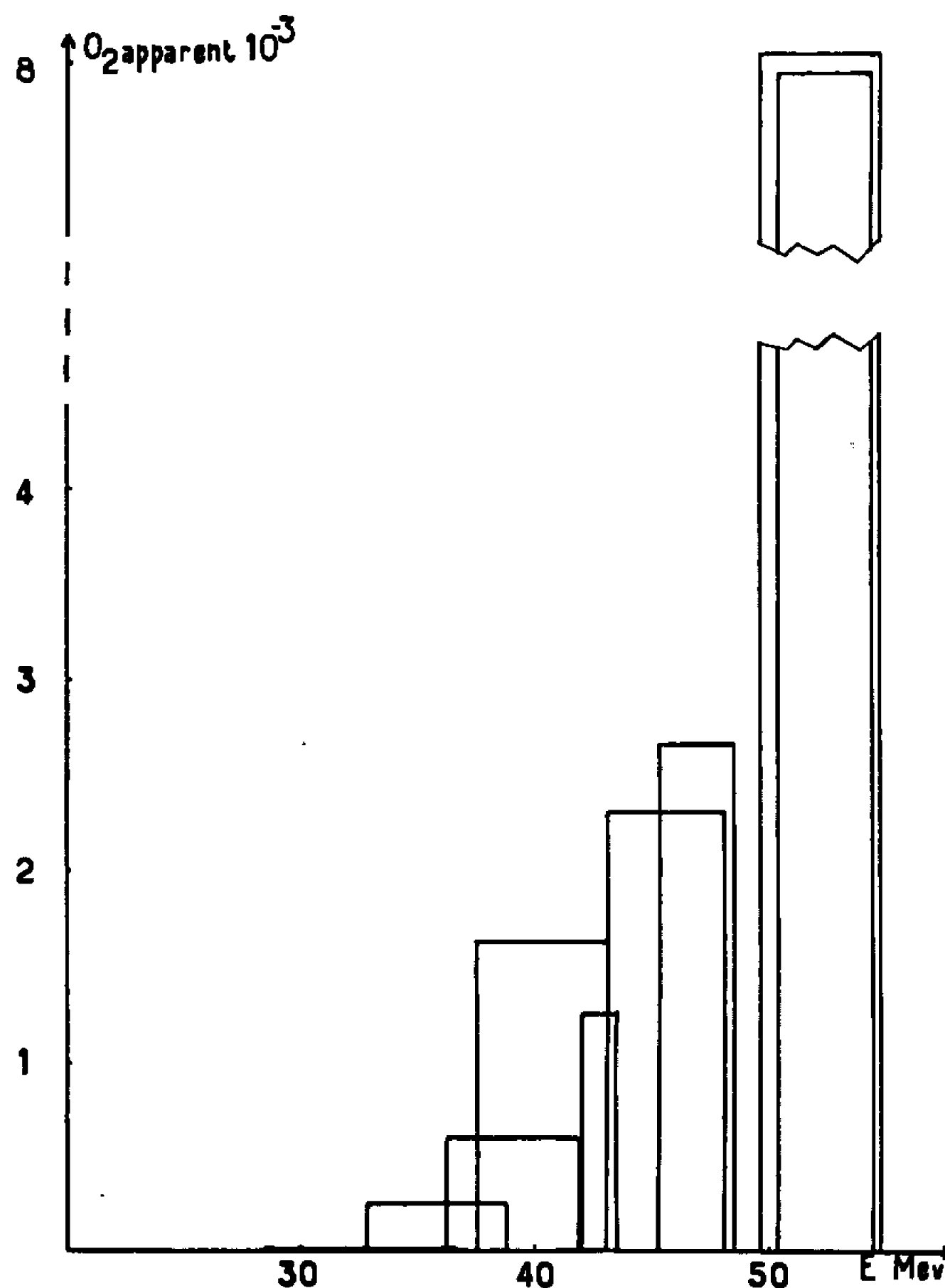
Cette radioactivité n'est pas gênante du fait de sa courte période. Elle peut cependant limiter la sensibilité dans le dosage des faibles teneurs d'oxygène en retardant les premières mesures de radioactivité.

D'autre part, nous avons constaté un désaccord entre nos premiers résultats (irradiation dans les  $\alpha$  de 44 MeV) et ceux obtenus par d'autres méthodes d'irradiation (protons et hélions 3) <sup>(2)</sup>. Nous avons pensé qu'une autre réaction nucléaire pouvait produire du fluor 18 et étudié la variation possible de la teneur apparente en oxygène de feuilles minces d'aluminium irradiées dans des domaines d'énergie différents. Pour cela nous avons irradié des empilements de feuilles d'aluminium absorbant chacune une partie de l'énergie des  $\alpha$ , la totalité de l'énergie (44 ou 56 MeV) étant absorbée en trois ou cinq feuilles. La radioactivité de chaque feuille est mesurée après décapage et le fluor 18 est mis en évidence. On calcule la teneur apparente en oxygène de chaque feuille en utilisant les courbes d'activation déterminées par Engelman <sup>(1)</sup> et Tousset <sup>(3)</sup>. Nous portons sur le graphique la teneur apparente moyenne en oxygène de chaque feuille en fonction de l'énergie. Entre 30 et 40 MeV la teneur apparente en oxygène des feuilles d'aluminium croît brusquement, ce qui prouve qu'une réaction nucléaire produisant du fluor 18 interfère et perturbe le dosage. La grande quantité de fluor 18 créée permet de penser que cette réaction est produite sur l'aluminium. Nous avons donc cherché les réactions des  $\alpha$  sur l'aluminium qui peuvent donner du fluor 18 en calculant à partir des masses atomiques l'énergie absorbée par une telle réaction. L'énergie cinétique minimale qui permet à la réaction de se produire est soit une énergie égale à la barrière coulombienne (5,4 MeV) dans le cas de réactions exothermiques ou faiblement endothermiques, soit l'énergie  $Q(M+m)/M$ ,  $M$  et  $m$  étant les masses de  $^{27}\text{Al}$  et  $\alpha$ . Ce sont :

- |     |   |   |
|-----|---|---|
| (1) | $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, 3\alpha n)^{18}_9\text{F}^*$   | $(Q = -31,0; \text{seuil: } 35,6 \text{ MeV}),$ |
| (2) | $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, ^{13}_6\text{C})^{18}_9\text{F}^*$   | $(Q = -18,7; \text{seuil: } 21,5 \text{ MeV}),$ |
| (3) | $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, ^{13}_5\text{B})^{18}_{10}\text{Ne}^* \xrightarrow{\beta^+} ^{18}_9\text{F}^*$ | $(Q = -36,4; \text{seuil: } 41,9 \text{ MeV}),$ |
| (4) | $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, \alpha ^9_4\text{Be})^{18}_9\text{F}^*$  | $(Q = -29,4; \text{seuil: } 33,8 \text{ MeV}),$ |
| (5) | $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n ^{12}_6\text{C})^{18}_9\text{F}^*$   | $(Q = -23,7; \text{seuil: } 27,3 \text{ MeV})$  |



Les réactions (2) et (3) sont assimilables à des réactions de fission. Si elles se produisent, d'autres doivent se produire également conduisant à des noyaux différents de  $^{18}_9\text{F}^*$ . Nous avons cherché des fissions possibles; malheureusement, aucune ne conduit à un radioisotope identifiable dans nos conditions de mesure. La brusque variation de la teneur apparente en oxygène entre 30 et 40 MeV semble montrer que la réaction (1) qui a son seuil à 35,6 MeV, est prépondérante. Dans ces conditions, les



Variation de la teneur apparente moyenne en oxygène de feuilles minces d'aluminium en fonction de l'énergie des particules  $\alpha$  qui les traversent.

irradiations effectuées en vue de doser l'oxygène dans l'aluminium devront se faire dans un faisceau de particules  $\alpha$  d'énergie inférieure à 35,6 MeV. Mais rien ne nous permet d'infirmer l'existence de la réaction (2) dont la section efficace peut varier très lentement entre 21,5 et 35 MeV. Il est à craindre que la sensibilité limite du dosage de l'oxygène dans l'aluminium par irradiation dans les particules  $\alpha$  soit déterminée par la possibilité de produire cette réaction. Nous avons cherché à fixer cette limite en irradiant à une énergie inférieure à 35,6 MeV des échantillons d'aluminium de deux qualités différentes : aluminium de double électrolyse et aluminium de zone fondue obtenu à partir de ce métal. Pour ces échantillons



des dosages non destructifs après irradiation  $^3\text{He}$  ont donné une teneur maximale de 0,5 partie par million d'oxygène <sup>(2)</sup>).

TABLEAU I.

	Énergie (*) des particules $\alpha$ avant et après l'échantillon.		Teneur apparente en oxygène $10^{-6}$ en poids.
Double électrolyse . . . .	{	32,8 à 30 MeV	$1,7 \pm 0,7$
		34,8 à 0 »	$2,7 \pm 0,3$
		35,8 à 23,2 »	$10 \pm 0,3$
Zone fondue . . . . .	{	34,8 à 15 »	$3,5 \pm 0,3$
		35,7 à 14,6 »	$3,7 \pm 0,3$

(\*) La dispersion en énergie du faisceau est de l'ordre de 2 MeV.

Les valeurs des énergies indiquées sont calculées pour des échantillons décapés. A l'exception de la valeur de  $10 \cdot 10^{-6}$  les résultats trouvés dans ces expériences correspondent tous à une teneur apparente en oxygène voisine de  $3 \cdot 10^{-6}$ . La différence entre ces valeurs et celles trouvées par irradiation aux hélions 3 est bien supérieure aux erreurs expérimentales. On peut donc actuellement conclure de ces expériences que pour des  $\alpha$  d'énergie supérieure à 35 MeV, il y a création de quantités importantes de fluor 18 qui empêchent tout dosage d'oxygène dans l'aluminium. Pour des  $\alpha$  d'énergie inférieure à 35 MeV, la production de fluor 18 par irradiation de l'aluminium correspond à une teneur apparente en oxygène de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6}$ . Après avoir bien précisé cette valeur on ne pourra donc utiliser les particules  $\alpha$  que pour doser dans l'aluminium des concentrations en oxygène supérieures à  $3 \cdot 10^{-6}$ .

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) CH. ENGELMANN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4279; Rapport C. E. A., R 2559.

(2) PH. ALBERT, *Rapport de Mission Geldrop*, septembre, novembre, décembre 1964 (C. N. R. S.), juillet 1965 et février 1966; *Rapport de Mission Berkeley*, U. S. A., octobre 1964. (C.E.C.M. - C.N.R.S.)

(3) J. TOUSSET, Communication personnelle.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C.N.R.S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sulfures et sélénures supérieurs de plutonium*. Note (\*) de MM. JEAN-PIERRE MARCON et ROGER PASCARD, présentée par M. Francis Perrin.

On a préparé les composés suivants :  $\text{PuS}_2$ ,  $\text{PuSe}_2$ ,  $\text{Pu}_2\text{S}_3$  sous trois formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\text{Pu}_2\text{Se}_3$  sous deux formes  $\eta$  et  $\gamma$ . Tous ces composés sont isotypiques de leurs homologues avec les lanthanides. En particulier,  $\text{PuS}_2$  est un polysulfure et  $\text{PuSe}_2$  un polysélénure, dont la structure dérive dans les deux cas de la structure type  $\text{Fe}_2\text{As}$ .

Jusqu'à maintenant, seuls deux composés définis sont connus dans le système plutonium-soufre : le monosulfure  $\text{PuS}$  et le sesquisulfure  $\text{Pu}_2\text{S}_3$ , dont l'étude cristallographique a été faite par Zachariasen (<sup>1</sup>).  $\text{PuS}$  est cubique faces centrées type  $\text{NaCl}$  avec un paramètre  $a = 5,536 \text{ \AA}$  et  $\text{Pu}_2\text{S}_3$  est cubique centré, type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , avec  $a = 8,4543 \text{ \AA}$ . Rien n'a encore été publié sur le système plutonium-sélénium.

Au cours d'une étude systématique, nous avons préparé les composés suivants :  $\text{PuS}_2$ ,  $\text{PuSe}_2$ ,  $\text{Pu}_2\text{S}_3$  (sous des formes cristallines différentes de celle déjà connue) et  $\text{Pu}_2\text{Se}_3$ . Le but de la présente Note est de décrire brièvement la préparation de ces composés et leurs caractéristiques essentielles, principalement du point de vue cristallographique.

*Sulfure supérieur  $\text{PuS}_2$ .* — En faisant réagir en tube de silice scellé à  $600^\circ\text{C}$  la vapeur de soufre sur du plutonium massif, dans les proportions correspondant à la formule  $\text{PuS}_2$ , on obtient une poudre noire constituée d'une seule phase d'après les rayons X. En maintenant froide une extrémité du tube, on extrait graduellement du soufre de  $\text{PuS}_2$  pour obtenir successivement  $\text{PuS}_{2-x}$ , puis  $\text{Pu}_2\text{S}_3\alpha$  dont il sera parlé plus loin.

$\text{PuS}_{2-x}$ , avec  $x$  compris entre 0,2 et 0,1, possède une maille quadratique de paramètres  $a = 3,943 \pm 0,005 \text{ \AA}$  et  $c = 7,962 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . La structure est du type  $\text{Fe}_2\text{As}$  (C 38) et l'on obtient un excellent accord entre les intensités observées et calculées avec les positions atomiques suivantes :

1 Pu en position 1	: 0, 0, 0;	
1 Pu » »	1 : $1/2, 1/2, z$	avec $z = 0,464$ ;
1 S » »	1 : 0, 0, $z$	avec $z = 0,367$ ;
1 S » »	1 : $1/2, 1/2, z$	avec $z = 0,097$ ;
1 S » »	2 : $1/2, 0, z$ ; $0, 1/2, z$ ,	avec $z = 0,732$ .

La maille contient deux unités  $\text{PuS}_{2-x}$  et la masse spécifique est de  $8,04 \text{ g/cm}^3$  pour  $x = 0,1$ . Chaque Pu est lié à 9 atomes de soufre par des liaisons toutes égales à  $2,92 \text{ \AA}$ , distance identique à celle trouvée par Zachariasen (<sup>1</sup>) pour  $\text{Pu}^{3+} - \text{S}^-$  dans  $\text{Pu}_2\text{S}_3\gamma$ . De même, la distance Pu-Pu, égale à  $3,94 \text{ \AA}$ , est voisine de la distance  $\text{Pu}^{3+} - \text{Pu}^{3+}$  dans  $\text{Pu}_2\text{S}_3$  ( $3,81 \text{ \AA}$ ). Outre une distance  $\text{S}^- - \text{S}^-$  normale de  $3,52 \text{ \AA}$ , on relève une liaison soufre-soufre extrêmement courte de  $2,92 \text{ \AA}$  ( $a\sqrt{2}/2$ ), assimilable



à une liaison de covalence. L'ensemble de ces résultats, joints au fait que  $\text{PuS}_2$  perd très facilement du soufre, montre que  $\text{PuS}_{2-x}$  est en réalité un polysulfure dérivant de l'ion  $\text{Pu}^{3+}$  et que sa formule doit s'écrire  $\text{Pu}_2^{3+}\text{S}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_{1-2x}$ .

Le disulfure saturé,  $\text{PuS}_{2,00}$ , a un spectre X très voisin de celui de  $\text{PuS}_{2-x}$ , les raies principales n'étant que légèrement modifiées en intensité et en position, mais un certain nombre de raies faibles supplémentaires apparaissent. Ceci amène à doubler le paramètre  $a$  précédent et  $\text{PuS}_{2,00}$  apparaît comme une surstructure de  $\text{PuS}_{2-x}$ , la maille étant formée de huit mailles type  $\text{Fe}_2\text{As}$  :  $a = c = 7,962 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $d = 7,97$ . Ceci suggère que la structure précédemment décrite pour  $\text{PuS}_{2-x}$  est vraisemblablement de nature statistique, un certain désordre sur la position des soufres en  $1/2, 0, z$  et  $0, 1/2, z$  étant possible grâce à la teneur élevée en lacunes. On pense que dans la structure vraie du composé saturé la distance moyenne observée de  $2,92 \text{ \AA}$  doit se résoudre en deux distances bien différenciées, l'une correspondant à la distance de deux ions soufres au contact et l'autre à deux soufres liés par covalence. Nous vérifions actuellement cette hypothèse en résolvant à l'aide d'un monocristal, la structure du composé isotypique  $\text{CeSe}_{2,00}$ .

$\text{PuS}_2$  est isotypique des polysulfures et sélénures des métaux des terres rares. Ceux-ci ont été décrits par Flahaut <sup>(2)</sup> comme étant cubiques ou pseudo-cubiques. En réalité comme on vient de le voir, ces composés possèdent tous une maille de symétrie quadratique avec un rapport  $c/a$  très voisin de 1 et leurs structures dérivent du type  $\text{Fe}_2\text{As}$ .

*Sesquisulfure*  $\text{Pu}_2\text{S}_3$ . — Le sesquisulfure peut exister sous trois formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  isotypiques des trois formes cristallines des sesquisulfures de terres rares de Ce à Sm <sup>(3)</sup>. La variété  $\gamma$  est identique à la variété C. C. précédemment connue.

$\text{Pu}_2\text{S}_3\alpha$ . — On l'obtient, soit par réaction directe du soufre et du plutonium entre 700 et 900°C, soit par dissociation de  $\text{PuS}_2$  à 700°C. Le spectre X est complexe et est pratiquement identique à celui de  $\text{Ce}_2\text{S}_3\alpha$ . On propose une maille orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 8,41 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad b = 15,15 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 7,69 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

$\text{Pu}_2\text{S}_3\beta$ . — Par chauffage du précédent, sous vide, à 1350°C on obtient une nouvelle variété isotypique de  $\text{Ce}_2\text{S}_3\beta$ . On propose également une maille orthorhombique avec les paramètres :  $a = 10,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$  et  $c = 7,18 \pm 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ .

$\text{Pu}_2\text{S}_3\gamma$ . — Finalement par chauffage au-delà de 1400°C on obtient le sesquisulfure habituel, isotypique de  $\text{Ce}_2\text{S}_3\gamma$ , type  $\text{Th}_2\text{P}_4\text{C. C.}$  <sup>(1)</sup>, avec  $a = 8,4546 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ .

Il est pour l'instant impossible de décider si le sesquisulfure présente un polymorphisme réel ou si les diverses variétés observées sont dues à de légères fluctuations de teneur en soufre. Expérimentalement, on



n'observe pas de température de transition nette d'une espèce à une autre et il n'a pas été possible de prouver que ces transitions sont réellement réversibles. En particulier, on n'a jamais pu réaliser la transformation d'une forme de haute température en une forme de plus basse température, observation en accord avec le fait que seul  $\text{Pu}_2\text{S}_3\gamma$  était connu à ce jour.

*Polyséléniure*  $\text{PuSe}_2$ . — On l'obtient dans des conditions très voisines de  $\text{PuS}_2$ . La réaction est plus rapide et débute dès  $400^\circ\text{C}$ . Comme  $\text{PuS}_2$ ,  $\text{PuSe}_{2,00}$  est instable thermiquement et perd facilement du sélénium pour donner  $\text{PuSe}_{2-x}$  puis  $\text{Pu}_2\text{Se}_3$  à  $600^\circ\text{C}$ .  $\text{PuSe}_{2,00}$  est isotypique de  $\text{PuS}_{2,00}$  avec  $a = 8,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$  et  $c = 8,41 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Même pour  $x$  maximal, c'est-à-dire lorsque  $\text{PuSe}_{2-x}$  est en présence du sesquisulfure, les raies de surstructure ne disparaissent pas complètement et  $\text{PuSe}_{2-x}$  est également quadratique avec  $c/a \neq 1$ ,  $a = 8,198 \pm 0,003 \text{ \AA}$  et  $c = 8,364 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

Le sesquisulfure existe sous deux formes cristallines  $\eta$  et  $\gamma$ , isotypiques des sesquiséléniures de lanthanides de Sm à Dy.

$\text{Pu}_2\text{Se}_3\eta$ . — C'est la forme de basse température obtenue par synthèse directe à  $600^\circ\text{C}$  ou par dissociation de  $\text{PuSe}_2$ . La maille est orthorhombique, type  $\text{U}_2\text{S}_3$  avec les paramètres  $a = 11,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$  et  $c = 4,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

$\text{Pu}_2\text{Se}_3\gamma$ . — Par chauffage du précédent au-delà de  $800^\circ\text{C}$ , on obtient le sesquiséléniure cubique, type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , avec  $a = 8,7868 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ .

L'ensemble de ces résultats met en évidence une analogie frappante du plutonium avec les lanthanides et plus particulièrement avec le samarium.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) W. H. ZACHARIASEN, *Act. Cryst.*, 2, 1949, p. 57.

(<sup>2</sup>) J. FLAHAUT, M. GUITTARD et M. PATRIE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1917.

(<sup>3</sup>) J. FLAHAUT et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1419.

(Centre d'études nucléaires,  
B. P. n° 6, Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le comportement du molybdène dans les états d'oxydation III, IV, V et VI dans l'acide acétique. Milieux de faible acidité.* Note (\*) de M<sup>me</sup> SIMONE OSTROWETSKY, transmise par M. Georges Chaudron.

Le comportement du molybdène dans les états d'oxydation III, IV, V et VI a été étudié par spectrophotométrie et polarographie, en milieu non aqueux constitué par des solutions d'acétates alcalins dans  $\text{HCH}_3\text{CO}_2$ . Les spectres d'absorption étant identiques à ceux observés en solution aqueuse, on peut en conclure à l'existence d'espèces semblables. Certaines ont été isolées à l'état cristallisé. Leur domaine de stabilité en solution aqueuse permet d'en tirer une correspondance acidobasique entre ces deux milieux.

On réalise des milieux d'acidité variable selon la valeur du rapport acide/base conjuguée. La limite, en ce qui concerne les milieux les moins acides, est imposée par la solubilité des acétates alcalins.

Nous étudions le comportement de divers états d'oxydation du molybdène dans une solution 3,85 M de  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$  dans  $\text{HCH}_3\text{CO}_2$ , correspondant au rapport acide/acétate = 9/1. L'élimination de l'eau de cristallisation des différents sels est obtenue par addition de la quantité stœchiométrique d'anhydride acétique.

1.  $\text{Mo}^{\text{III}}$ . — Le spectre de la solution vert émeraude obtenue par dissolution sous azote et à chaud de  $\text{K}_2\text{MoCl}_6$ , est intermédiaire entre les spectres des solutions aqueuses 0,80 et 0,45 N en  $\text{HCl}$  de  $\text{Mo}^{\text{III}}$  (<sup>1</sup>) (*fig. 1*). Rappelons qu'en solution aqueuse, cette forme verte ne peut être obtenue à partir de la forme rose et qu'elle évolue lentement pour donner les formes orange et brune.

Les polarogrammes de ces solutions montrent une vague anodique ( $E_{1/2} = -0,22$  à  $-0,25$  V par rapport à l'électrode à calomel saturée en solution aqueuse) dont la hauteur correspond à 1 F (*fig. 2*).

2.  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . — Les solutions obtenues par dissolution dans ce milieu, de sel de Klason,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , préparé selon une méthode décrite (<sup>2</sup>), ou par électrolyse à  $-0,3$  V de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , ont le même comportement polarographique ou spectrophotométrique.

Leur spectre (*fig. 1*) est confondu avec celui de l'ion  $\text{MoO}_4^{+}$  obtenu en milieu  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{HCl} < 1,7$  N (<sup>2</sup>) et qu'une étude récente (<sup>3</sup>) a montré être tétracondensé. Wendling (<sup>4</sup>) avait déjà remarqué la similitude des spectres des composés bromés de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  en milieux aqueux et formique.

Le polarogramme présente deux vagues cathodiques ( $E_{1/2} = -0,55$  et  $-0,90$  V); I est toujours très inférieure à II, leur hauteur totale correspondant à 2 F :





L'électrolyse à  $-1$  V d'une solution de  $\text{Mo}^V$  permet d'obtenir quantitativement la forme brune de  $\text{Mo}^{III}$ , caractérisé par le degré de réduction, le polarogramme et le spectre.

Lorsque  $[\text{Mo}^V]$  diminue, I croît très légèrement aux dépens de II et inversement, leur somme restant proportionnelle à C.

L'intensité du courant en fonction de la hauteur de la colonne de mercure indique qu'il s'agit de vagues de diffusion avec un caractère cinétique très partiel.

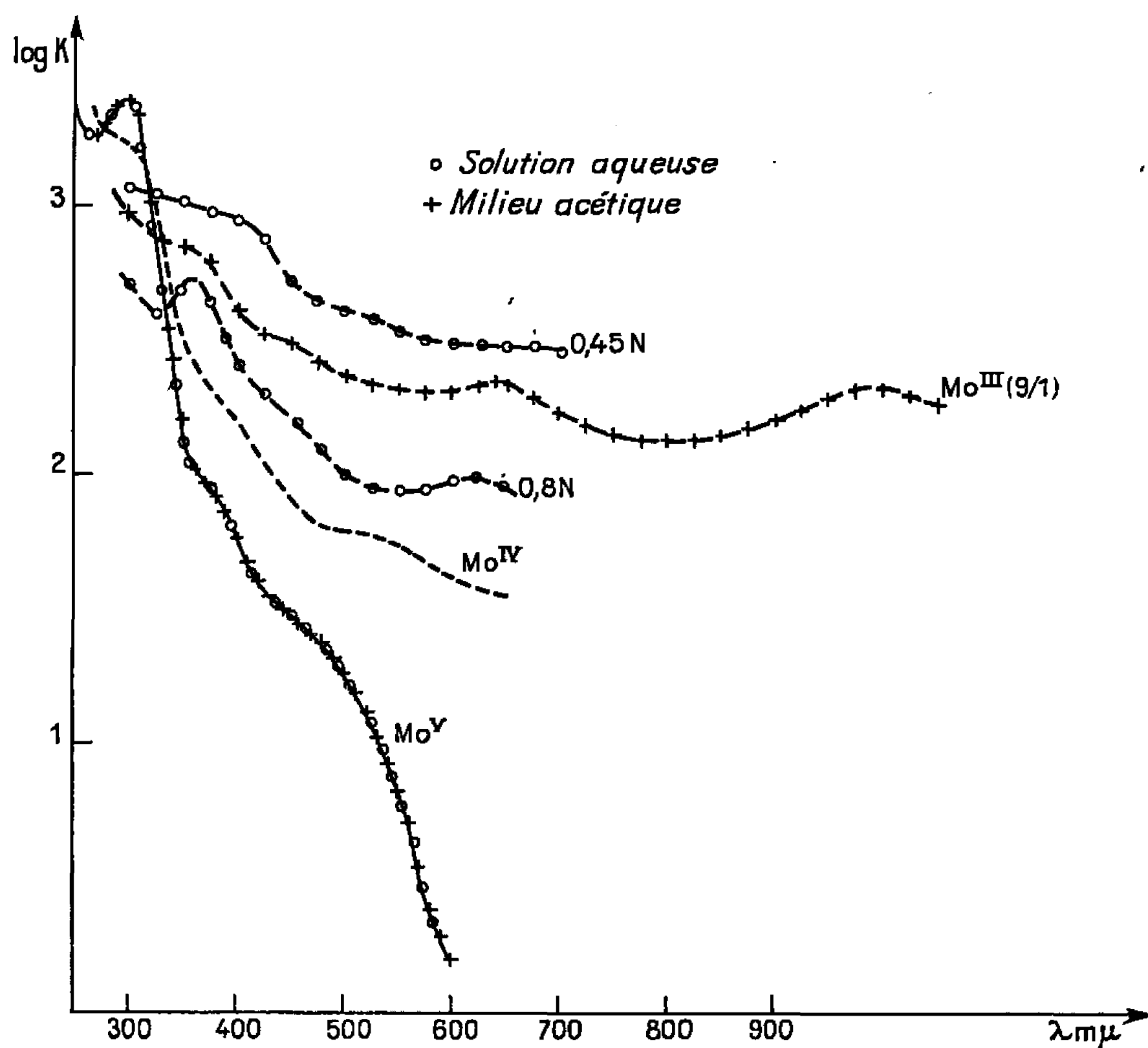
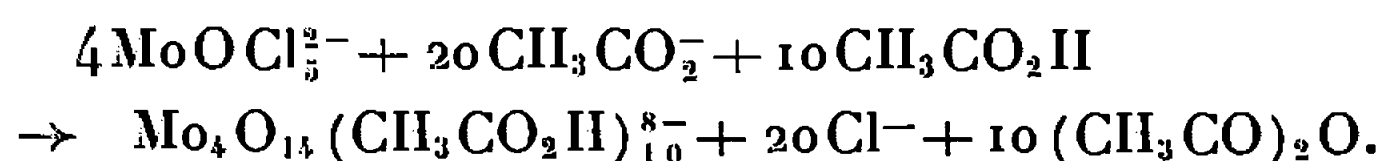


Fig. 1.

*Produit cristallisé.* — Des solutions  $5 \cdot 10^{-2}$  à  $10^{-1}$  M de  $\text{Mo}^V$  préparées à chaud, laissent déposer par refroidissement lent, des cristaux orangés. Leur analyse donne comme formule la plus simple  $\text{Na}_4\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 5 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . En tenant compte de la tétracondensation de l'ion, l'équation de formation serait



3.  $\text{Mo}^{IV}$ . — Les solutions diluées de  $\text{Mo}^{III}$  deviennent rapidement brun rose au contact de l'air. Simultanément, spectre et polarogramme se modifient (fig. 1 et 2).

La vague anodique disparaît tandis que se dessinent trois vagues cathodiques ( $E_{1/2} = -0,45$ ,  $-0,63$  et  $-0,90$  V) dont la somme équivaut à 1 F.



Le degré de réduction de cette solution correspond à un mélange équimoléculaire  $\text{Mo}^{\text{III}} + \text{Mo}^{\text{V}}$  ou à l'oxydation quantitative en  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ . Spectre et polarogramme étant différents de ce qu'on observe dans la première hypothèse, on conclut à l'oxydation au stade  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ .

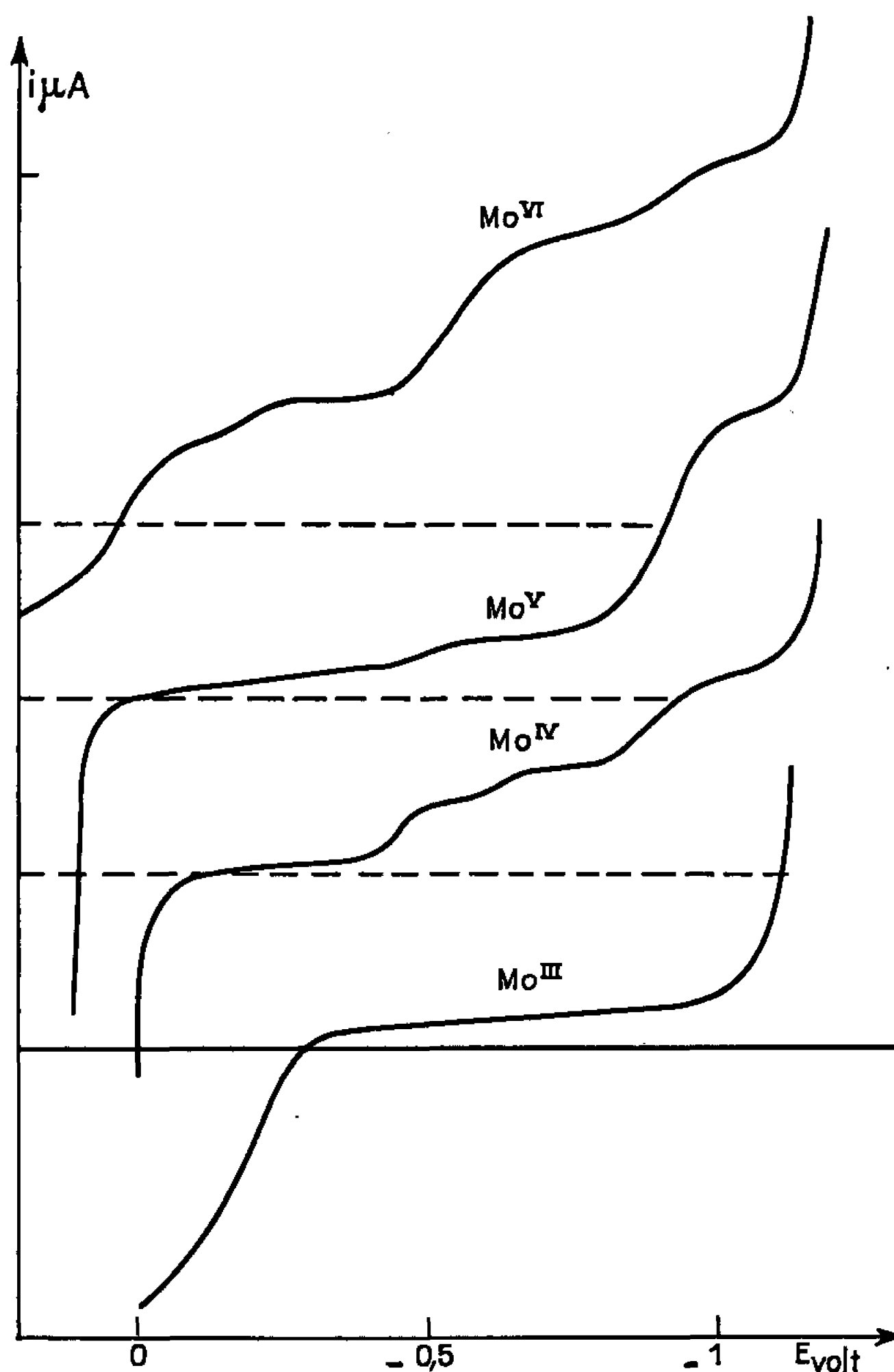
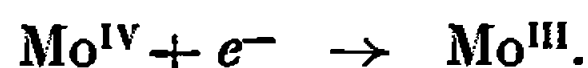


Fig. 2.

L'électrolyse à  $-1\text{ V}$  d'une telle solution donne quantitativement la forme brune de  $\text{Mo}^{\text{III}}$  :



L'influence de la hauteur de la colonne de mercure montre qu'il s'agit de vagues de diffusion. Leurs hauteurs relatives évoluent très lentement en fonction du temps, de la concentration et de la température, la somme restant constante.

4.  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . — Dans des solutions aqueuses de  $\text{HCl}$ , l'étude a été faite notamment par Guibe et Souchay <sup>(5)</sup> et plus récemment par Wittig et Rechnitz <sup>(6)</sup>.

En milieu acétique, on observe, comme pour  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , une vague supplémentaire. Les  $E_{1/2}$  sont  $-0,02$ ,  $-0,20$ ,  $-0,55$  et  $-0,92\text{ V}$ .



La somme des deux premières vagues correspond à un processus à 1 F, celle des deux dernières à 2 F (*fig. 2*). On remarque que les  $E_{1/2}$  des vagues III et IV sont les mêmes que ceux des vagues de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ; mais tandis que pour  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , I est toujours très inférieure à II, pour  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , III reste supérieure à IV, même lorsque C varie, ce qui a pour effet d'accroître II et IV aux dépens de I et III si C augmente et inversement.

L'électrolyse à  $-0,3$  et  $-0,7$  V ne permet d'obtenir que  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , identifiable par le degré de réduction, spectre et polarogramme. A  $-1$  V, on passe successivement par les stades V et IV, la vague anodique de  $\text{Mo}^{\text{III}}$  n'apparaissant qu'ensuite, pour aboutir à la réduction quantitative en  $\text{Mo}^{\text{III}}$  brun.

En fonction de la hauteur de la colonne de mercure, on constate que III et IV sont des vagues de diffusion quelle que soit C; I et II ont un caractère cinétique partiel pour  $C < 1,5 \cdot 10^{-3}$ , I prenant le caractère d'une vague d'adsorption aux concentrations supérieures.

L'analyse des produits apparaissant au cours des électrolyses à  $-0,7$  et  $-1$  V semble exclure une dismutation de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  au niveau de la vague III.

*Produit cristallisé.* — Des solutions environ  $10^{-2}$  M en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  laissent très lentement déposer des cristaux blancs. Leur analyse correspond à la formule la plus simple,  $\text{NaH}_5\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , selon la réaction suivante :



La nature des espèces rencontrées dans ce milieu permet donc de conclure qu'il correspond aux solutions aqueuses dont la concentration en ions  $\text{H}^+$  est inférieure ou égale à 1 M.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) L. GUIBE et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 780.

(<sup>2</sup>) J. P. SIMON et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1402.

(<sup>3</sup>) P. SOUCHAY, M. CADIOT et M. DUHAMEAUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 186.

(<sup>4</sup>) E. WENDLING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 413.

(<sup>5</sup>) L. GUIBE et P. SOUCHAY, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 684.

(<sup>6</sup>) J. J. WITTIG et G. A. REICHNITZ, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 816.

(Laboratoire de Chimie 1<sup>er</sup> cycle, Faculté des Sciences d'Orléans,  
Château de la Source, Orléans, Loiret.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Relation entre les distances anion-cation et les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale type  $\alpha\text{NaFeO}_2$ . Note (\*) de M. PAUL POIX, présentée par M. Georges Chaudron.*

Une relation entre les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale des phases de structure  $\alpha\text{NaFeO}_2$  et les distances anion-cation caractérisant les cations en coordinence 6 est mise en évidence. Application au cas de  $\text{LiCoO}_2$ .

Le but de cette Note est, d'une part, de proposer un complément à l'étude des composés à structure spinelle <sup>(1)</sup> et à structure perovskite [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>] et, d'autre part, de vérifier le principe de l'invariance de la distance anion-cation en coordinence 6 dans un nouveau type de structure.

Les composés du type  $\alpha\text{NaFeO}_2$  sont caractérisés par une maille hexagonale définie par les paramètres  $a$  et  $c$ . Les distances cation-oxygène peuvent être mises en relation avec les paramètres  $a$  et  $c$  par l'expression

$$(1) \quad 4\alpha_1\alpha_2 = \frac{4}{9} \frac{u^2 B^2}{A^2 - B^2} + A^2 - B^2,$$

expression où les différents symboles ont la signification suivante :

$\alpha_1$ , distance anion-cation caractéristique du cation  $\text{Me}^+$  en coordinence 6;

$\alpha_2$ , distance anion-cation caractéristique du cation  $\text{Me}^{+3}$  en coordinence 6;

$$u = a\sqrt{3}, \quad B = \frac{c}{6}, \quad A = \alpha_1 + \alpha_2.$$

Toutes ces grandeurs sont exprimées en angströms.

La relation (1) conduit à la détermination de  $\alpha_2$  si  $\alpha_1$  est connu, et inversement, et à la détermination de  $z$  <sup>(2)</sup>.

Nous avons choisi pour illustrer cette formule le composé  $\text{LiCoO}_2$  qui a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Sa structure est caractérisée par

$$a = 2,816, \quad \text{et} \quad c = 14,052, \quad z \simeq 0,26 \quad (4),$$

en prenant le lithium comme origine. L'expression (1) devient

$$4\alpha_1\alpha_2 = \frac{58,020}{A^2 - 5,485} + A^2 - 5,485.$$

Si l'on adopte la valeur  $[\text{Li-O}]_6 = 2,135 \text{ \AA}$  déduite de l'examen des structures type spinelle, perovskite ou NaCl, la formule donne

$$[\text{Co}^{3+}\text{-O}]_6 = 1,890 \text{ \AA}.$$



Si l'on introduit la valeur  $[\text{Co}^{3+}\text{-O}]_6 = 1,895 \text{ \AA}$ , déduite de l'étude d'autres structures, on trouve

$$[\text{Li-O}]_6 = 2,131 \text{ \AA},$$

la valeur de  $z$  est 0,264.

L'accord moyen est excellent; les résultats obtenus vérifient bien la relation proposée tant sur  $\alpha_1$  que  $\alpha_2$  et  $z$ .

Il est important de remarquer que la relation (1) ne se limite pas au seul cas de  $\text{LiCoO}_2$ , mais possède un caractère général, car elle s'applique aux oxydes mixtes possédant la structure type  $\alpha\text{NaFeO}_2$ .

Une étude beaucoup plus développée sur ce type de structure sera proposée prochainement.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) P. POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1085-1087.

(<sup>2</sup>) P. POIX, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4761.

(<sup>3</sup>) P. POIX, 2<sup>e</sup> Séminaire sur les Céramiques nouvelles, février 1966.

(<sup>4</sup>) W. D. JOHNSTON et R. H. HEIKES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3255.

(<sup>5</sup>) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 2, 2<sup>e</sup> édition, 1963.

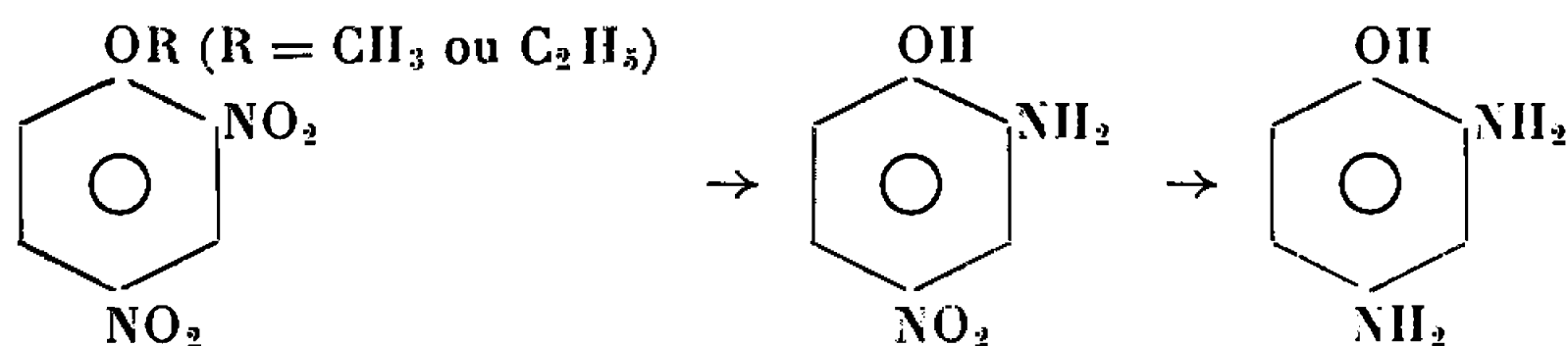
(Laboratoire de Chimie minérale  
de la Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction sélective, à potentiel contrôlé, de quelques dinitroalcoxybenzènes. Note (\*) de M. ANDRÉ TALLEC et Mlle MARIE-JOSÉ GUÉGUEN, présentée par M. Paul Pascal.*

La présente Note complète l'étude publiée précédemment (1) de la réduction électrochimique sélective, sur cathode de mercure et en milieu acide, des dinitrobenzènes substitués par un groupement —OR (R = H, CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

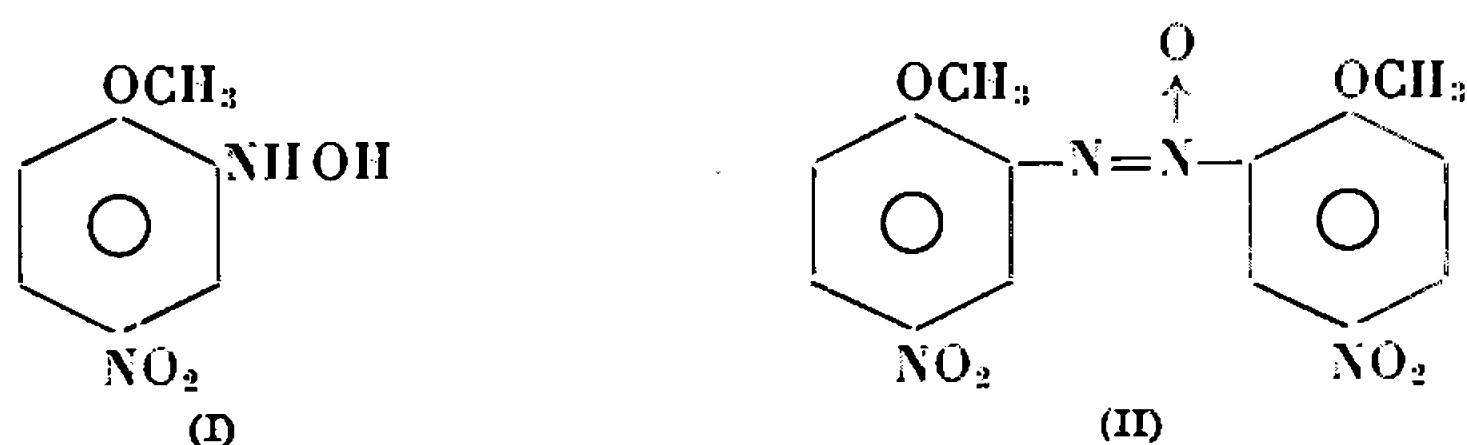
1. *Réduction du dinitro-2.4 anisol et du dinitro-2.4 phénétol.* — a. A potentiel faiblement négatif on retrouve, dans les deux cas, un phénomène déjà signalé par Le Guyader (2) pour la réduction des ortho et paranitroanisols; on observe l'élimination du radical R du groupement alcoxy sous forme d'alcool ROH. La réduction s'effectue en deux stades successifs, correspondant chacun à 6 électrons et l'on obtient



— L'amino-2 nitro-4 phénol caractérisé par son dérivé O, N-diacétylé, F 193°C (3) s'obtient dans les conditions suivantes : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> N-éthanol (1-1), 20°C; E (E. C. S.) = — 80 mV.

— Le diamino-2.4 phénol caractérisé par son dérivé O, N, N'-tribenzoylé, F 244°C (3) s'obtient dans les mêmes conditions, mais avec E (E. C. S.) = — 400 mV.

Nous avons montré, dans le cas du dinitro-2.4 anisol, que l'élimination du radical R était liée à l'acidité du milieu : il est en effet possible, en milieu neutre [acétate d'ammonium M-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 500 mV] d'isoler l'hydroxylamino-2 nitro-4 anisol (I), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, F 133°C, à côté d'une petite quantité de diméthoxy-2.2' dinitro-5.5' azoxybenzène (II), F 208°C (4). La structure du composé (I) est d'ailleurs démontrée par le fait que, placé en milieu basique, il conduit au composé (II).





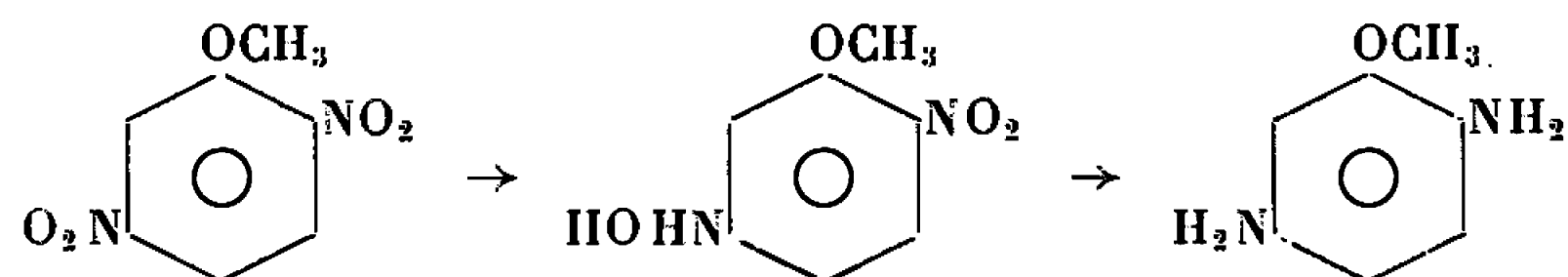
b. A potentiel très négatif [ $E(E.C.S.) = -1\text{ V}$ ] : dans les mêmes conditions d'électrolyte support et de température, on obtient les diaminoalcoxybenzènes :

— le diamino-2.4 anisol est caractérisé par son dérivé N, N'-dibenzoylé  $C_{21}H_{18}N_2O_3$ , F  $246^\circ\text{C}$ ;

— le diamino-2.4 phénétol est également caractérisé par son dérivé N, N'-dibenzoylé,  $C_{22}H_{20}N_2O_3$ , F  $189^\circ\text{C}$ .

2. *Réduction du dinitro-2.5 anisol.* — Comme dans le cas du phénol correspondant (<sup>1</sup>), c'est le groupement nitré situé en méta du groupement méthoxy qui se réduit d'abord. Le premier stade de réduction est à 4 électrons et il n'y a pas élimination du radical  $-\text{CH}_3$ .

On obtient successivement :

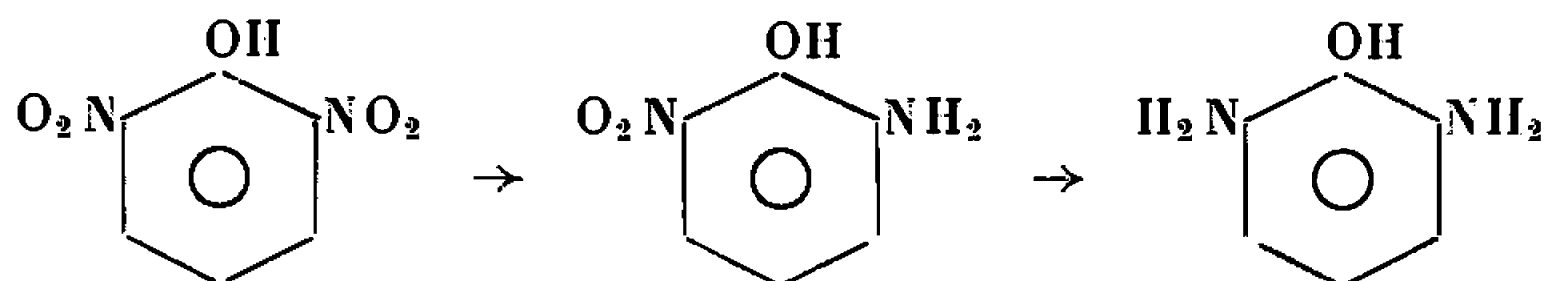


— Le nitro-2 hydroxylamino-5 anisol est obtenu dans les conditions suivantes :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N-éthanol (1-3);  $20^\circ\text{C}$ ;  $E(E.C.S.) = -25\text{ mV}$ . Ce composé  $C_7H_8N_2O_4$  fond à  $126^\circ\text{C}$ ; le dérivé azoxy correspondant (diméthoxy-3.3' dinitro-4.4' azoxybenzène,  $C_{14}H_{12}N_4O_7$ ) fond à  $190^\circ\text{C}$ .

— Le diamino-2.5 anisol [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  N-éthanol (1-1);  $20^\circ\text{C}$ ;  $E(E.C.S.) : -400\text{ mV}$ ] a été caractérisé par son dérivé N, N'-dibenzoylé,  $C_{21}H_{18}N_2O_3$ , F  $214^\circ\text{C}$ .

— Le fait qu'il n'y ait pas d'élimination du radical  $-\text{CH}_3$  lors de la deuxième phase de la réduction (à 8 électrons) s'explique par le caractère donneur du groupe  $-\text{NHOH}$  en para du deuxième groupement  $-\text{NO}_2$ .

3. *Réduction du dinitro-2.6 phénol.* — Le schéma de réduction est le suivant :



— L'amino-2 nitro-6 phénol [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N-éthanol (1-3);  $20^\circ\text{C}$ ;  $E(E.C.S.) = -100\text{ mV}$ ] fond à  $112^\circ\text{C}$  (<sup>3</sup>); son dérivé O, N-dibenzoylé,  $C_{20}H_{14}O_3N_2$ , fond à  $183^\circ\text{C}$ .

— Le diamino-2.6 phénol [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N-éthanol (1-1);  $20^\circ\text{C}$ ;  $E(E.C.S.) = -400\text{ mV}$ ] a été caractérisé par son dérivé O, N, N'-tribenzoylé, F  $232^\circ\text{C}$  [la littérature donne F  $220^\circ\text{C}$  (<sup>6</sup>)].

4. *Réduction du dinitro-2.6 phénétol.* — Les mécanismes de réduction sont analogues à ceux du paragraphe 1.



a. A potentiel faiblement négatif, le radical  $-\text{C}_2\text{H}_3$  s'élimine et l'on obtient l'amino-2 nitro-6 phénol, puis le diamino-2.6 phénol, dans les mêmes conditions que ci-dessus.

b. Au potentiel  $-1\text{ V}$ , on obtient le diamino-2.6 phénétol, qu'on caractérise par son dérivé N, N'-dibenzoylé,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ , F  $143^\circ\text{C}$ .

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(<sup>1</sup>) A. TALLEC, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2915.

(<sup>2</sup>) M. LE GUYADER et G. LEROYER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3030.

(<sup>3</sup>) A. TALLEC, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3418.

(<sup>4</sup>) BRAND et EISENHEIMER, *J. Prakt. Chem.*, (2), 87, 1913, p. 495.

(<sup>5</sup>) KING, NEWBERY et PHILLIPS, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 3050.

(<sup>6</sup>) FROMM et EBERT, *J. Prakt. Chem.*, (2), 108, 1924, p. 77.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences,  
quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

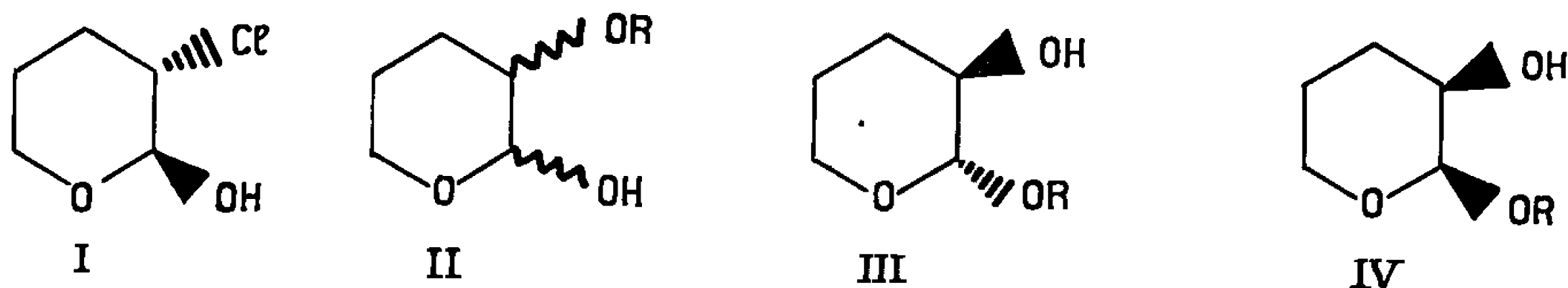


CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des alcoolates et des phénates sur le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne*, Note (\*) de MM. **GEORGES BAKASSIAN** et **GÉRARD DESCOTES**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les alcoolates et phénates forment avec le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne les hydroxy-3 alcoxy et phénoxy-2 tétrahydropyrans *trans*.

Les réactifs nucléophiles semblent uniquement réagir sur le carbone anomère du chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne (I) *trans* <sup>(1)</sup> dans le cas précédemment décrit des amines <sup>(2)</sup>. Les premiers travaux concernant la réaction de (I) avec la soude et les alcoolates [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>] indiquaient une rapide minéralisation du chlore par substitution directe du carbone porteur de l'halogène. Les structures indiquées des alcoxy-3 hydroxy-2 tétrahydropyrans (II) n'ont pas été confirmées lors de l'étude de la stéréochimie de ces dérivés.

En effet, les composés obtenus lors de cette réaction sont, en fait, les hydroxy-3 alcoxy et phénoxy-2 tétrahydropyrans (III) de configuration *trans*. Les spectres de R. M. N. indiquent, en particulier, la présence d'un seul doublet pour le proton anomère H<sub>2</sub> avec une constante de couplage relativement faible par rapport à celle de la chlorhydrine (I) précédemment indiquée <sup>(1)</sup>. L'effet anomère <sup>(5)</sup> permet de préciser une conformation préférentiellement diaxiale des substituants pour (III) :



La structure *trans* de (III) est confirmée par certaines propriétés chimiques et diverses synthèses d'identification :

— Les composés (III) ne subissent pas d'anomérisation en présence de traces acides. On n'observe pas, en effet, de formation d'un deuxième doublet correspondant à la formation de l'isomère *cis* (IV). Par contre, en milieu plus acide, l'hydrolyse de (III) conduit à l'osazone du tétrahydropyranne diol-2.3 (III; R = H).

— Les synthèses des mélanges d'isomères *trans* (III) et *cis* (IV) sont aisément réalisées par action des alcools en milieu acide sur le tétrahydropyranne diol (III; R = H). On peut isoler par chromatographie en phase gazeuse préparative, les deux isomères (III) et (IV) et confirmer ainsi d'après les temps de rétention et les constantes physiques et spectrales la seule formation de (III) par action des alcoolates et phénates sur (I).



Ces données sont encore précisées par des synthèses stéréospécifiques de (III) et (IV) selon Diels et Alder entre l'acroléine et l'acétoxy-1 alcoxy-2 éthylène *cis* et *trans* <sup>(6)</sup>.

Les principales données physiques et spectrales de (III) sont indiquées dans le tableau suivant :

(III) R	Rdt (%).	É. (°C/mm Hg).	F [°C (eau -alcool)].	$\delta_{H_2} \cdot 10^{-6}$ . (CD Cl <sub>3</sub> ).	J <sub>H<sub>2</sub>-H<sub>3</sub></sub> (c/s).
CH <sub>3</sub> .....	50	80/10	—	4,18	4,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	60	46/0,1	—	4,25	4,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	70	—	86	5,02	4,8
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	60	—	84	4,98	4,8
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	52	—	47	5,00	4,6
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	45	—	50	4,81	5,2
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	65	—	70	4,88	4,7
<i>o</i> -allyl.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	42	136/0,5	—	5,06	4,4

*En conclusion*, les alcoolates et phénates ne donnent pas une réaction de *substitution*, mais une réaction d'*addition* sur le carbone anomère comme dans le cas des aldéhydes  $\alpha$ -halogénés. Cette addition stéréospécifique conduit aux hydroxy-3 alcoxy et phénoxy-2 tétrahydropyrannes *trans* (III) par l'intermédiaire probable d'un époxyde non isolable.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(1) M. CAHU, R. AGUILERA et G. DESCOTES, *Comptes rendus*, 262, 1966, série C, p. 766.

(2) R. AGUILERA et G. DESCOTES, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1327.

(3) A. GERECS et J. EGYED, *Act. Chim. Acad. Sc. Hungar.*, 19, 1959, p. 195.

(4) G. DESCOTES et J. C. SOULA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1964, p. 2636.

(5) P. DE MAYO, *Molecular Rearrangements* (Inter Science), II, 1964, p. 733.

(6) K. ALDER, F. H. FLOCK et W. ZIMMERMANN, *Ber.*, 94, 1961, p. 1866.

(E.S.C.I.L., 93, rue Pasteur, Lyon, 7<sup>e</sup>, Rhône.)



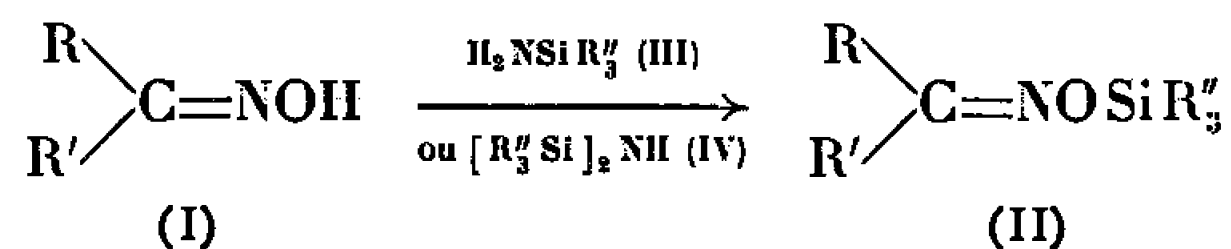
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés siliciés de cétoximes*. Note (\*) de M. ÉMILE FRAINNET et M<sup>me</sup> FRANÇOISE DUBOUDIN, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs étudient de nouvelles méthodes de préparation de dérivés siliciés de cétoximes. Après discussion de la structure des produits obtenus, ils signalent des réactions nouvelles qu'ils ont réalisées avec ces dérivés.

Jusqu'à présent, l'étude des dérivés trialcoylsiliciés d'oximes (II) a fait l'objet de peu de travaux. De tels dérivés avaient été obtenus [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] par action de trialcoylchlorosilanes sur diverses oximes (I); généralement, les rendements observés étaient compris entre 40 et 60 %.

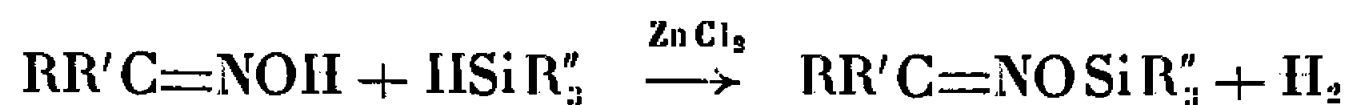
Du point de vue synthèse, nous avons tout d'abord observé que l'action d'un trialcoylchlorosilane sur le dérivé sodé de l'oxime ne semble pas permettre une amélioration sensible des rendements.

Nous avons ensuite envisagé la synthèse des dérivés siliciés (II), par action d'une trialcoylsilylamine (III) ou d'un hexaalcoylsilazane (IV) sur les oximes elles-mêmes :



Nous avons ainsi obtenu divers composés (II) avec des rendements élevés.

Nous avons, d'autre part, réalisé, avec de bons rendements, de nombreuses synthèses d'oximes siliciées (II) par action de trialcoyl ou triarylhydrogénosilanes sur diverses cétoximes en présence de quantités catalytiques de chlorure de zinc :



L'utilisation du chlorure de zinc comme catalyseur aurait pu faire craindre une isomérisation en amides N-siliciés. En fait, nous avons constaté que les dérivés obtenus sont identiques à ceux que nous avons synthétisés par action de trialcoylchlorosilanes sur les oximes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] ; or, les auteurs de ce travail avaient confirmé la structure oxime de ces composés par comparaison avec les structures o-alcoylées d'oximes.

Par ailleurs, la synthèse que nous avons réalisée de façon à obtenir la structure amide N-alcoylé N-trialcoylsilicié  $\text{RCON(R')SiR}_3^{\text{H}}$  nous a conduits à des composés différents des oximes précédentes. De tels dérivés ont déjà fait l'objet de nombreuses publications [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)], portant sur leur mode d'obtention ainsi que sur la détermination de leur structure

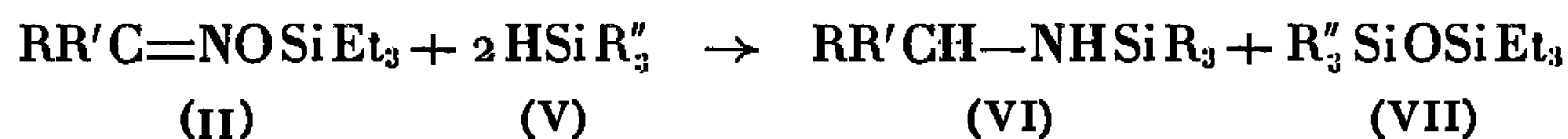


par des méthodes physicochimiques (infrarouge et R.M.N.). En ce qui nous concerne, indépendamment des travaux déjà cités <sup>(3)</sup>, nous avons synthétisé le N-méthyl N-triméthylsilylacétamide par action du triméthylchlorosilane, sur l'amide correspondant. Notons à ce sujet qu'il ne nous a pas été possible d'étendre aux dérivés  $\text{RCON(R')SiMe}_3$ , la synthèse réalisée par d'autres auteurs <sup>(5)</sup> pour l'obtention des amides  $\text{RCONHSiMe}_3$ . Les mécanismes qu'ils avaient envisagés nous ont conduits à essayer l'action du N-méthylhexaméthylsilazane, soit sur l'acétamide ou le N-méthylacétamide, soit sur le chlorure d'acétyle; les essais effectués dans ce sens se sont avérés infructueux. Il nous fut également impossible de synthétiser de tels dérivés par action sur le N-méthylacétamide de l'hexaméthylsilazane, même en présence de petites quantités de triméthylchlorosilane.

Nous avons, par ailleurs, étudié certaines propriétés nouvelles des oximes siliciées.

Tout d'abord, par action du chlorure de benzoyle sur les oximes siliciées  $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOSiR}'_3$ , nous obtenons le benzoate d'oxime et le trialcoylchlorosilane correspondants, tandis que l'amide  $\text{RCON(R')SiR}''_3$  conduit à un amide secondaire et au trialcoylchlorosilane  $\text{R}''_3\text{SiCl}$ .

D'autre part, nous avons observé que les trialcoylhydrogénosilanes réagissent sur les oximes siliciées précédentes, en présence de  $\text{ZnCl}_2$  comme catalyseur, en conduisant à la N-trialcoylsilylamine (VI) et au siloxane (VII) :



En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, deux possibilités semblent pouvoir être envisagées pour le premier stade de la réaction : soit une addition de (V) sur la double liaison  $\text{C}=\text{N}$  de (II) conduisant à une structure hydroxylamine  $\text{RR}'\text{CH}-\text{N}(\text{SiR}_3)\text{OSiEt}_3$  (VIII), soit une scission du dérivé silicié (II) conduisant à une imine  $\text{RR}'\text{C}=\text{NH}$  (IX) et à (VII). Dans un deuxième stade interviendrait l'action de (V), soit sur (VIII) conduisant à (VI) et (VII), soit sur (IX) donnant alors (VI).

## 1. SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS SILICIÉS D'OXIMES.

A. *A partir de trialcoylchlorosilanes* : Addition lente, à froid, du trialcoylchlorosilane, (0,1 mole) sur le dérivé sodé de l'oxime (0,1 mole) en présence d'éther de pétrole comme solvant.

B. *A partir de trialcoylsilylamines* : Seule la triéthylsilylamine a été utilisée; l'oxime et la silylamine sont prises en proportions équimoléculaires; chauffage à  $140^\circ$ ; dosage acidimétrique de l'ammoniac pour suivre l'évolution de la réaction.



C. *A partir d'hexaméthylsilazane* : Chauffage à 180°, en autoclave, d'une mole d'oxime et de 2 moles de silazane. Dans le cas de l'acétoxime, les proportions sont de : 1 mole d'oxime pour 0,66 mole de silazane.

D. *A partir d'hydrogénosilanes* : L'oxime, l'hydrogénosilane et le chlorure de zinc sont pris dans les proportions 0,1 et 0,15 et 0,007 mole. Généralement, chauffage par bain d'huile, au reflux des réactifs. L'hydrogène dégagé permet de suivre l'évolution de la réaction.

Dans les résultats suivants, nous mentionnerons pour les dérivés siliciés obtenus, les modes de synthèse utilisés (A, B, C, D), leurs rendements et certaines caractéristiques de ces produits.

Me = CH<sub>3</sub>; Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Pr = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; isoPr = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Me<sub>2</sub>C = NOSiMe<sub>3</sub>; (C) 66 %;  $\bar{E}_{7,57}$  121°;  $n_D^{20}$  1,4100;  
 $d_4^{20}$  0,8283. — Me<sub>2</sub>C = NOSiEt<sub>3</sub>; (A) 59 %; (B) 75 %; (D) 72 %;  
 $\bar{E}_{30}$  91°;  $n_D^{20}$  1,4339;  $d_4^{20}$  0,8584. — Me<sub>2</sub>C = NOSiPr<sub>3</sub>; (D) 69 %;  
 $\bar{E}_{28}$  118°;  $n_D^{20}$  1,4393;  $d_4^{20}$  0,845. — Me<sub>2</sub>C = NOSiPh<sub>3</sub>; (D) 72,5 %;  
F 91-92°. — Et(Me)C = NOSiEt<sub>3</sub>; (B) 86 %; (D) 91 %;  $\bar{E}_{25}$  97°;  
 $n_D^{20}$  1,4362;  $d_4^{20}$  0,8308. — Et<sub>2</sub>C = NOSiMe<sub>3</sub>; (C) 94 %;  $\bar{E}_{100}$  86°;  
 $n_D^{20}$  1,4170;  $d_4^{20}$  0,8308. — Et<sub>2</sub>C = NOSiEt<sub>3</sub>; (B) 84,6 %; (D) 88 %;  
 $\bar{E}_{30}$  113°;  $n_D^{20}$  1,4369;  $d_4^{20}$  0,847. — Pr(Me)C = NOSiEt<sub>3</sub>; (D) 88 %;  
 $\bar{E}_{25}$  107°;  $n_D^{20}$  1,4370;  $d_4^{20}$  0,8519. — isoPr(Me)C = NOSiEt<sub>3</sub>; (D) 85 %;  
 $\bar{E}_{25}$  107°;  $n_D^{20}$  1,4349;  $d_4^{20}$  0,8407. — Ph(Me)C = NOSiEt<sub>3</sub>; (D) 64 %;  
 $\bar{E}_1$  105°;  $n_D^{20}$  1,5060;  $d_D^{20}$  0,9420. — Ph<sub>2</sub>C = NOSiEt<sub>3</sub>; (D) 76,6 %;  
 $\bar{E}_1$  154°;  $n_D^{20}$  1,5485;  $d_4^{20}$  0,999. — (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C = NOSiEt<sub>3</sub>; (D) 65,3 %;  
 $\bar{E}_{1,5}$  100°;  $n_D^{20}$  1,4660;  $d_4^{20}$  0,9096. — (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C = NOSiEt<sub>3</sub>; (D) 57,9 %;  
 $\bar{E}_{0,5}$  86°;  $n_D^{20}$  1,4620;  $d_4^{20}$  0,9114.

2. SYNTHÈSE DE L'AMIDE MeCON(Me)SiMe<sub>3</sub>. — L'acétamide, le triméthylchlorosilane, la triéthylamine sont pris dans les proportions respectives de 0,3-0,5 et 0,5 mole; solvant Et<sub>2</sub>O. Après addition lente du dérivé chloré, reflux du solvant pendant 1 h.

MeCON(Me)SiMe<sub>3</sub>;  $\bar{E}_{7,70}$  154°;  $n_D^{20}$  1,4382;  $d_4^{20}$  0,9009. Rdt 53 %.

3. ACTION DU CHLORURE DE BENZOYLE. — Le chlorure de benzoyle et le réactif antagoniste (oxime ou amide siliciés) sont pris en proportions équimoléculaires. L'halogénure d'acide est ajouté lentement au mélange réactionnel à la température de 60°; ensuite chauffage progressif jusqu'à 140°.

MeC = NOCOPh; Rdt 77,2 % à partir de Me<sub>2</sub>C = NOSiMe<sub>3</sub>;  $\bar{E}_{1,5}$  120°; F 41°;  $n_D^{20}$  1,5470;  $d_4^{20}$  1,139. — MeCON(Me)COPh; Rdt 68,1 % à partir de MeCON(Me)SiMe<sub>3</sub>;  $\bar{E}_{1,5}$  132°; F 43°.

4. ACTION D'HYDROGÉNOSILANES. — Le dérivé silicié de l'oxime (II), l'hydrogénosilane (V) et le chlorure de zinc sont pris dans les proportions 0,1, 0,2 et 0,7 mole.



$\text{Me}_2\text{C} = \text{NOSiEt}_3$  et  $\text{HSiEt}_3$ ; autoclave  $175^\circ$ , 17 h;  $\text{Me}_2\text{CH}-\text{NHSiEt}_3$  (63,5 %),  $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$  (77,4 %). —  $\text{Me}_2\text{C} = \text{NOSiEt}_3$  et  $\text{HSiPr}_3$ ; autoclave  $200^\circ$ , 25 h;  $\text{Me}_2\text{CH}-\text{NHSiPr}_3$  (57,4 %),  $\text{Pr}_3\text{SiOSiEt}_3$  (51,2 %). —  $\text{Et}(\text{Me})\text{C} = \text{NOSiEt}_3$  et  $\text{HSiEt}_3$ ; autoclave  $200^\circ$ , 19 h;  $\text{Et}(\text{Me})\text{CH}-\text{NHSiEt}_3$  (67,5 %),  $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$  (91,4 %).

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) B. N. DOLGOV, Z. I. SERGEEVA, N. A. ZUBKOVA et M. G. VORONKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 30, (10), 1960, p. 3347-3352.

(<sup>2</sup>) Z. I. SERGEEVA, Z. M. MATVEEVA et M. G. VORONKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, (6), 1961, p. 2017-2023.

(<sup>3</sup>) W. GIESSLER, *Dissertation*, Université de Cologne, 1963.

(<sup>4</sup>) J. F. KLEBE et J. B. BUSH, *International Symposium on organosilicon chemistry*, Prague, 1965.

(<sup>5</sup>) J. PUMP et U. WANNAGAT, *Monats. Chem.*, 93, 1962, p. 352-359.

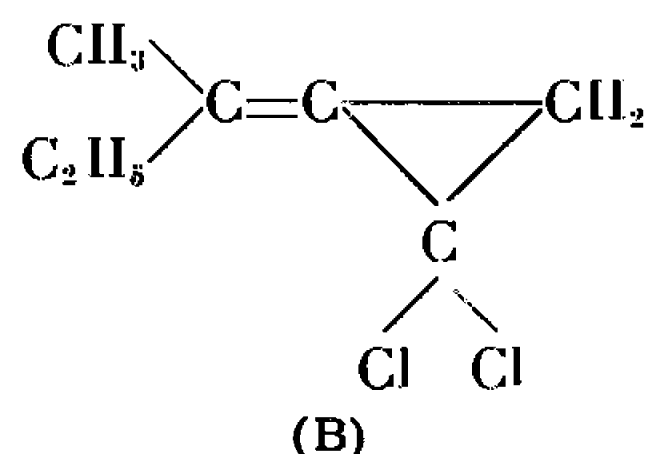
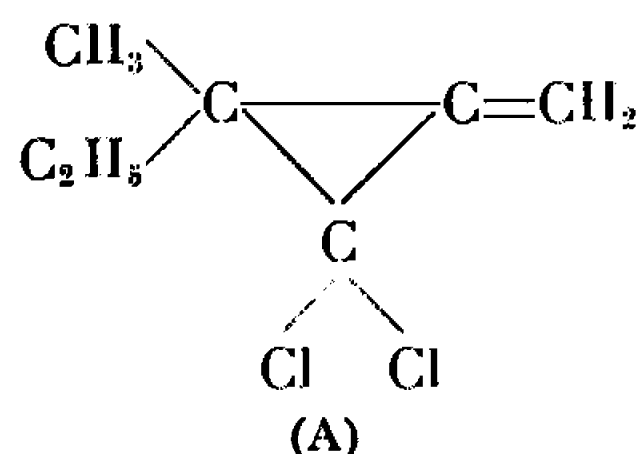
(Laboratoire de Chimie organique  
et Laboratoire de Chimie des composés organiques du silicium  
et de l'étain associé au C. N. R. S.,  
Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, Bordeaux-Talence, Gironde.)



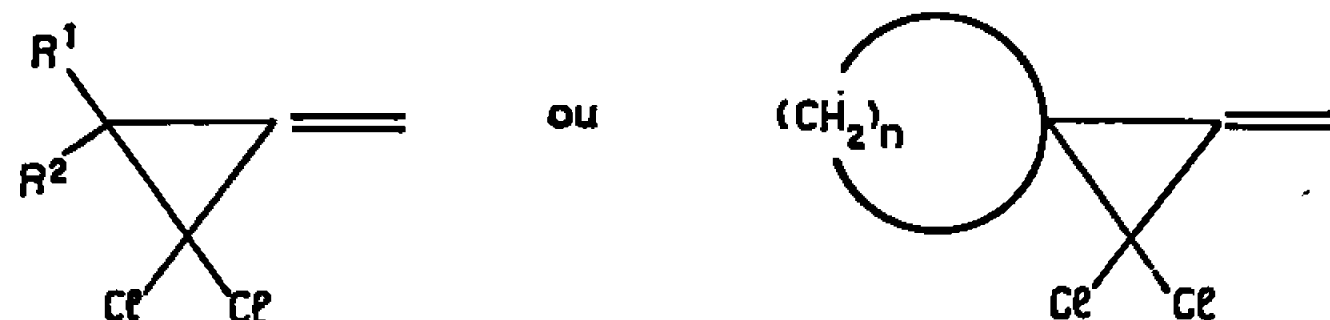
CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation thermique des gem-dichlorométhylène-cyclopropanes*. Note (\*) de MM. ARTHUR BEZAGUET et MARCEL BERTRAND, présentée par M. Georges Champetier.

Les gem-dichlorométhylénecyclopropanes portés à une température convenable subissent une isomérisation thermique avec conservation du cycle cyclopropanique.

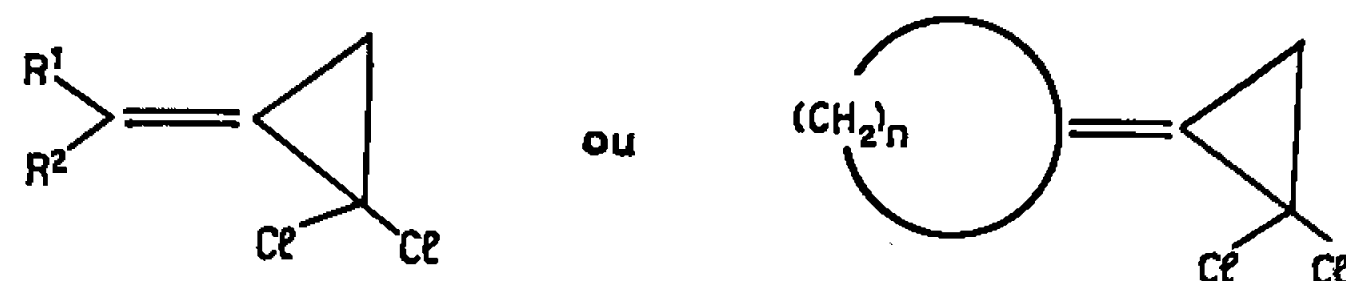
Dans deux Notes précédentes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] nous indiquions avoir obtenu, par action du dichlorocarbène sur le méthyl-3 pentadiène-1.2 deux composés



Une étude par chromatographie en phase vapeur des produits obtenus par action du dichlorocarbène sur une série de dialcoyl-3.3 propadiènes-1.2 et de vinylidénecyclanes nous ayant montré que le carbène se fixait exclusivement sur la double liaison la plus substituée en donnant uniquement des dérivés du type (A) :



nous avons été amenés à penser que les composés du type (B) :

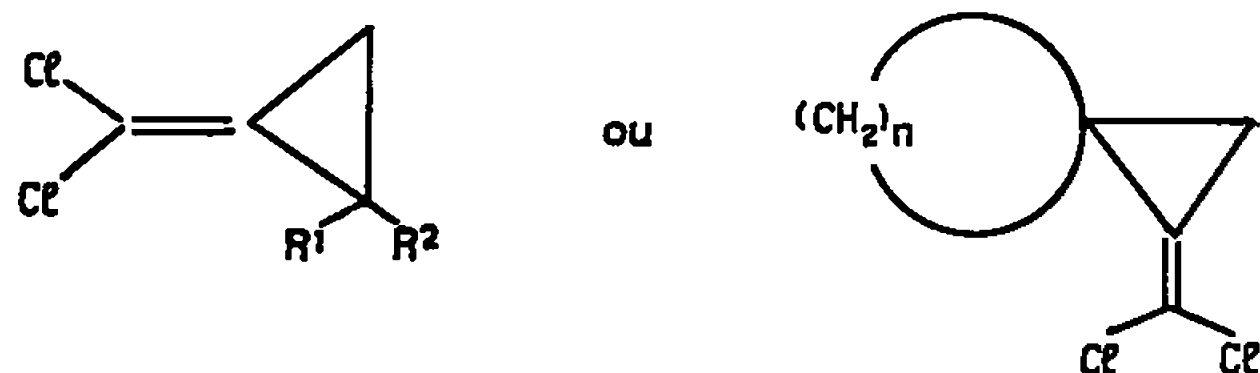


pouvaient résulter d'une isomérisation thermique se produisant au cours de la distillation. La littérature mentionne d'ailleurs plusieurs exemples d'isomérisation thermique de dérivés du méthylénecyclopropane [(<sup>3</sup>) à (<sup>5</sup>)], dont le plus classique est l'isomérisation de l'ester de Feist (<sup>3</sup>).

Des expériences effectuées pour confirmer cette hypothèse nous ont montré que les composés (A) s'isomérisaient par chauffage, soit en phase



liquide ou en solution dans divers solvants tels que la diméthylformamide ou l'éther diéthylique du diéthylèneglycol à des températures voisines de 145°C, soit en phase vapeur à des températures de l'ordre de 170-180°C, pour donner des mélanges d'isomères du type (B) et du type (C) :



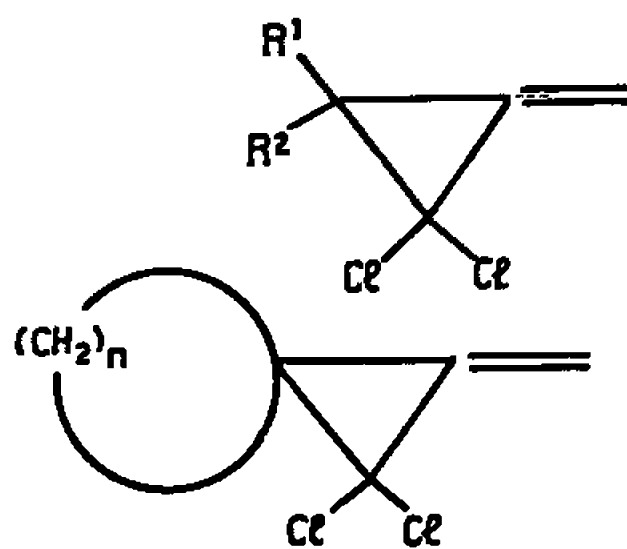
Si la durée de chauffage est trop prolongée, ou la température trop élevée, on obtient surtout des isomères du type (C).

Par chauffage des composés (B) on obtient un mélange d'isomères (B) et (C); par contre, la transformation (C)  $\rightarrow$  (B) n'a pas été observée.

Fait curieux, l'isomérisation dans la diméthylformamide conduit préférentiellement à des dérivés du type (B). Si l'on opère dans la diméthylformamide en présence d'acétate d'argent, on obtient le mélange d'isomères obtenu dans le solvant pur. Il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'un dérivé acétylé parmi les produits de la réaction, ce qui semblerait indiquer que la transposition s'effectue sans qu'il y ait rupture des liaisons C—Cl.

Un mécanisme analogue à celui proposé par Ullman pour la transposition de l'ester de Feist, et impliquant le clivage et la réorganisation simultanée des liaisons du cycle, permet de rendre compte des faits observés <sup>(3)</sup>.

Nous avons soumis à l'isomérisation thermique les gem-dichlorométhylèneglycyclopropanes :



avec



avec  $n = 3, 4$  et  $5$ .

Dans chaque cas, exception faite pour le composé de type (B) où  $R^1 = \text{CH}_3$  et  $R^2 = \textit{t}\text{-C}_4\text{H}_9$ , les isomères (B) et (C) ont pu être séparés, soit par chromatographie sur alumine neutre, soit par distillation fractionnée.



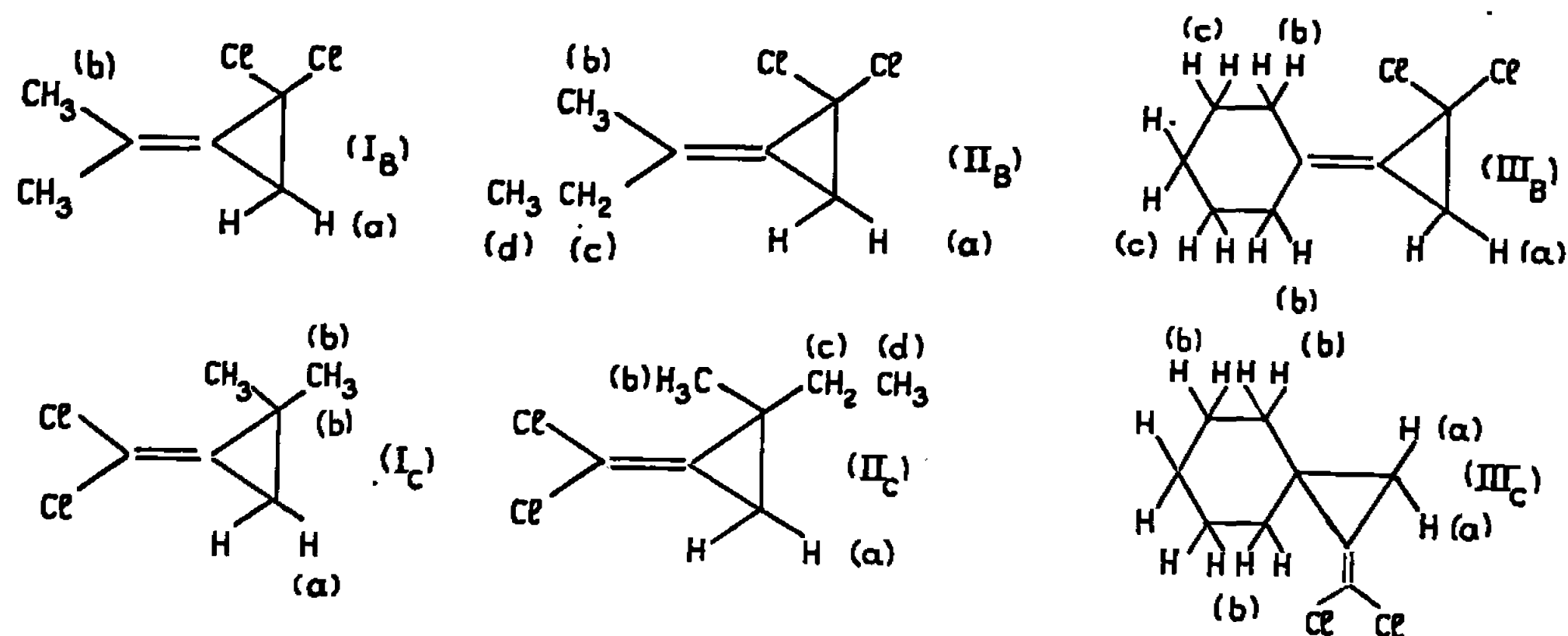
TABLEAU I.

Constantes physiques.				R. M. N. (*).				Rapports des intensités intégrées.
	$\bar{E}$ (°C/mm Hg).	$n_D'$ (°C).	$d_4'$ (°C).	$\delta H_{(a)}$	$\delta H_{(b)}$	$\delta H_{(c)}$	$\delta H_{(d)}$	
(I <sub>B</sub> ) . . . . .	67/50	1,481 (20°C)	1,098 (20°C)	2,0 (doublet)	$\left\{ \begin{array}{l} 2,03 \text{ (sing.)} \\ 1,90 \text{ (multipl.)} \end{array} \right\}$	—	—	2, 3, 3
(II <sub>B</sub> ) . . . . .	54-55/11	1,4848 (20°C)	1,083 (20°C)	1,88 (doublet)	2,05 (sing.)	2,36 (quadrupl.)	1,1 (tripl.)	2, 3, 2, 3
(III <sub>B</sub> ) . . . . .	33,5/0,3	1,5158 (24°C)	1,130 (24°C)	2,0 (multipl.)	$\left\{ \begin{array}{l} 2,22 \text{ (massif)} \\ 2,45 \text{ (massif)} \end{array} \right\}$	1,63 (multipl.)	—	2, 2, 2, 6
(I <sub>C</sub> ) . . . . .	58,5-59,5/11	1,467 (24°C)	1,076 (24°C)	1,38 (sing.)	1,25 (sing.)	—	—	2, 6
(II <sub>C</sub> ) . . . . .	68,5-69/32	1,472 (24°C)	1,061 (24°C)	1,31 (doublet)	1,25 (sing.)	1,57 (quadrupl.)	0,98 (tripl.)	2, 3, 2, 3
(III <sub>C</sub> ) . . . . .	29,5/0,25	1,510 (24°C)	1,13 (24°C)	1,28 (sin g.)	1,58 (sing.)	—	—	2, 10

(\*) Glissement chimique exprimé en parties par million; référence interne T. M. S.; les spectres ont été enregistrés sur Varian A 60.

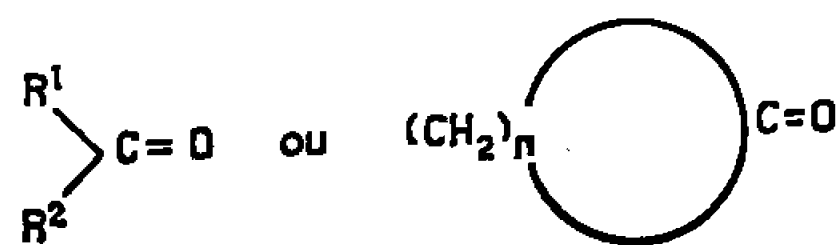


Les résultats relatifs aux constantes physiques et aux spectres de R. M. N., donnés à titre d'exemple pour trois paires de composés (B) et (C) sont rassemblés sous forme de tableau.



L'examen des spectres infrarouges montre pour ces composés des bandes d'absorption situées vers 3 040, 1770 et 1030  $\text{cm}^{-1}$  attribuables respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ( $-\text{CH}_2$  intracyclique),  $\nu(\text{C}=\text{C})$  [dédoublée dans le cas des composés (C)] et  $\delta$  .

En ce qui concerne les dérivés du type (B) l'hydrolyse des ozonides nous a conduits aux cétones attendues



qui ont été caractérisées par les points de fusion de leurs dinitrophénylhydrazones. Nous espérons pouvoir d'ici quelque temps confirmer par voie chimique les structures attribuées aux composés (C).

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(1) A. BEZAGUET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3371.

(2) A. BEZAGUET et M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 428.

(3) E. F. ULLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 505.

(4) E. F. ULLMAN et W. J. FANSHAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2379.

(5) T. C. SHIELDS, B. A. SHOULDERS, J. F. KRAUSE, C. L. OSBORN et P. D. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3026.

(Laboratoire de Chimie S.P.C.N.B., Faculté des Sciences,  
place Victor-Hugo, Marseille, 3<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse et étude stéréochimique de dérivés de la 2 H-benzothiazine-1.4*. Note (\*) de M. **JACQUES BOURDAIS**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acides (oxo-3 dihydro-3.4 2 H-benzothiazine-1.4 yl-2) acétiques (V) et 2-propioniques (X) sont obtenus par réduction de composés (nitro-2 phénylthio)succiniques (II), (III), et méthylsucciniques (VII), (VIII). On étudie la stéréochimie de ces produits.

L'acide (oxo-3 dihydro-3.4 2 H-benzothiazine-1.4 yl-2) acétique et ses analogues substitués (V) [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] ont déjà été préparés par condensation d'amino-2 benzénethiols avec l'acide maléique. Nous décrivons une nouvelle méthode de synthèse de ces acides, dont nous avons étudié précédemment les esters (VI) par la méthode de R. M. N. (<sup>4</sup>).

Les nitro-2 benzénethiols (I), à présent plus accessibles (<sup>5</sup>), sont additionnés à l'anhydride maléique, en présence de triéthylamine, dans le benzène (<sup>6</sup>) : en opérant à 20°C, on obtient les anhydrides arylthio succiniques (II) purs. L'addition de (I) à l'acide maléique pour obtenir les

TABLEAU I.

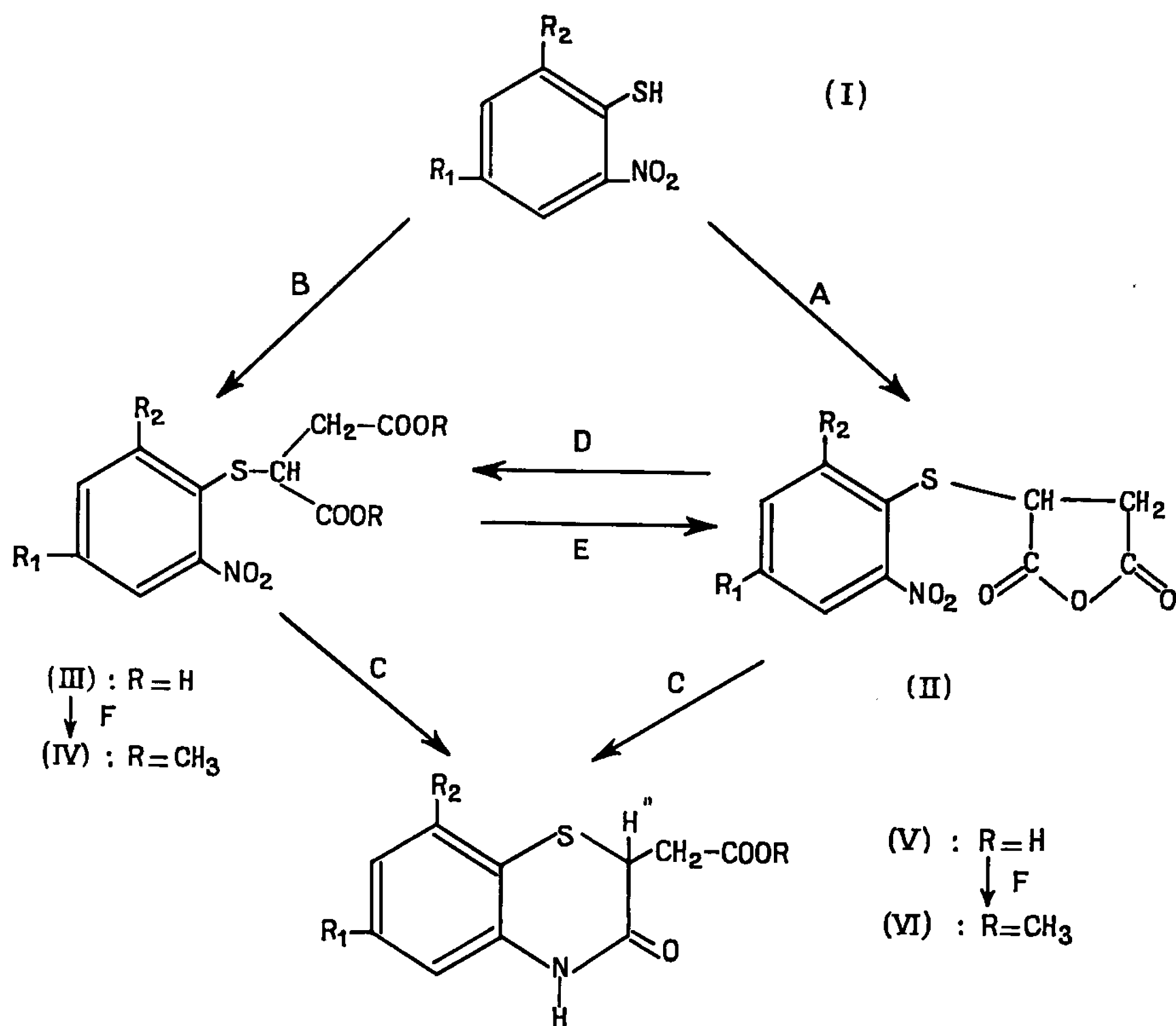




TABLEAU II.

		R <sub>1</sub> .	R <sub>2</sub> .	F (°C).	Rdt (%).	Réaction.
(II).....	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> S	CH <sub>3</sub>	H	162 (f)	58	A
	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub> S	OCH <sub>3</sub>	H	110 (h)	70	A
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>5</sub> S	Cl	H	141 (h)	82	A
	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>5</sub> S	CF <sub>3</sub>	H	136 (h)	63	A
					89	E
	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	195-196 (f)	47	A
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>5</sub> S	H	Cl	121 (g)	84	A
(III).....	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub> S	CH <sub>3</sub>	H	228 (d) (*)	95	D
	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>7</sub> S	OCH <sub>3</sub>	H	177 (a)	85	D
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>6</sub> S	Cl	H	220 (d)	97	D
					59	B
	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> S	CF <sub>3</sub>	H	201 (c) (*)	95	D
	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	235 (e)	93	D
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>6</sub> S	H	Cl	200 (c)	95	D
(IV).....	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>6</sub> S	H	H	40-41 (b) (*)	72	F
	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> S	CH <sub>3</sub>	H	45 (b) (*)	96	F
	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>7</sub> S	OCH <sub>3</sub>	H	80 (b)	85	F
	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>6</sub> S	Cl	H	73 (b)	96	F
	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> S	CF <sub>3</sub>	H	45-46 (b) (*)	70	F
	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	137 (d)	86	F
	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>6</sub> S	H	Cl	100 (b)	94	F
(V).....	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	CH <sub>3</sub>	H	244 (b)	57	C
	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> S	OCH <sub>3</sub>	H	210 (b)	52	C
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>3</sub> S	Cl	H	242 (i)	55	C
	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S	CF <sub>3</sub>	H	237 (b)	31	C
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>3</sub> S	H	Cl	254 (b)	48	C
(VI).....	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S	CF <sub>3</sub>	H	197 (i)	95	F
	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>3</sub> S	H	Cl	164 (d)	92	F

Produits recristallisés dans : *a*, eau; *b*, méthanol; *c*, méthanol-eau; *d*, éthanol; *e*, propanol; *f*, acétone; *g*, acétate d'éthyle; *h*, benzène; *i*, méthoxyéthanol.

(\*) Composés déjà décrits, les diesters (IV) sous forme d'huiles (<sup>6</sup>).

diacides (III) n'a lieu, par contre, qu'à 80-100°C, dans la pyridine, qui permet d'effectuer la neutralisation nécessaire de l'acide maléique, mais l'isomérise en outre en fumarate. Cette dernière réaction, effectuée sous azote, voit cependant ses rendements diminués par l'oxydation très aisée de (I) en disulfures (<sup>6</sup>).

La réduction des dérivés nitrés (II) et (III), par le zinc dans l'acide acétique, à 100-110°C, conduit principalement aux produits de cyclisation (V) attendus.

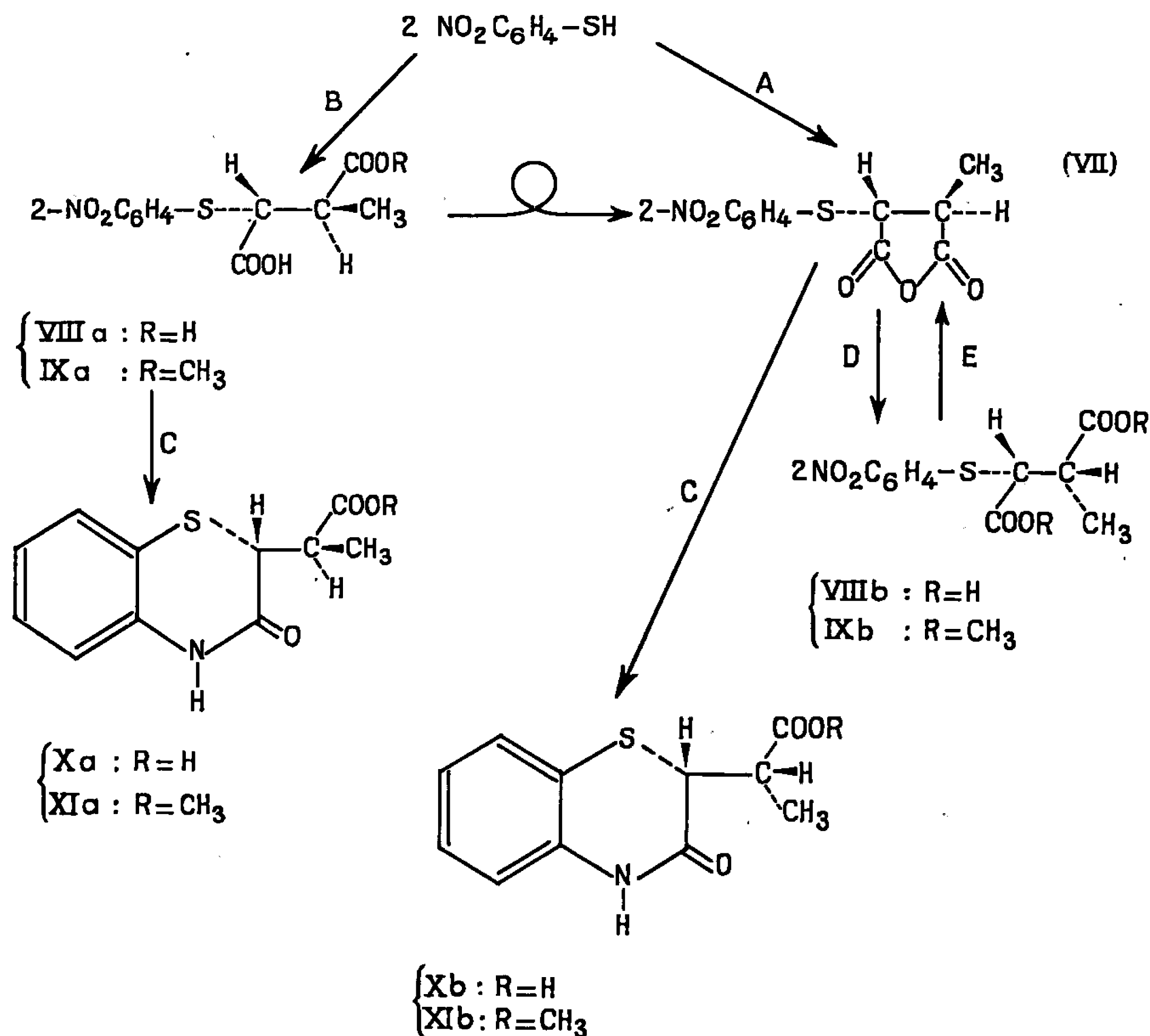
Les diacides (III) sont préparés également par hydrolyse des anhydrides (II), dans HCl 0,1 N, à 80°C, tandis qu'à l'inverse ces derniers sont obtenus par déshydratation de (III) au moyen du dicyclohexylcarbodiimide, à 0°C, dans le tétrahydrofuranne. On prépare quantitativement les esters méthyliques (IV) et (VI) purs, par action du méthanol chlorhydrique, à 40-50°C, sur les acides et anhydrides précédents.



Ces réactions (A à F), et les produits obtenus sont portés sur les tableaux (I) et (II).

Le nitro-2 benzénethiol s'additionne à l'anhydride ou à l'acide citraconique, principalement en position  $\beta$  du méthyle, la moins encombrée

TABLEAU III.



[contrairement à une autre observation (<sup>2</sup>)], pour donner les composés (VII) et (VIIIa) possédant deux carbones asymétriques. On peut attribuer à l'anhydride (VII) la configuration thréo, la plus stable par suite d'une moindre interaction du soufre et du méthyle, et, au contraire, à l'acide (VIIIa) la configuration érythro. En effet, l'hydrolyse de (VII) donne réversiblement l'acide (VIIIb), diastéréoisomère de (VIIIa), tandis que la déshydratation de (VIIIa) (même à  $0^\circ$ , par le dicyclohexylcarbodiimide) conduit au même anhydride (VII), par inversion de configuration. La réduction de (VII) et (VIIIa) en deux acides (oxo-3 dihydro-3.4 2 H-benzothiazine-1.4 yl-2) 2-propioniques (Xb) et (Xa) diastéréoisomères, et l'étude par R. M. N. de leurs esters (XIb) et (XIa) (<sup>3</sup>) renforce cette hypothèse.



Ces composés nouveaux et leurs méthodes de synthèse, A à F précédentes, figurent sur les tableaux III et IV.

TABLEAU IV.

		F (°C).	Rdt (%).	Réaction.
(VII).....	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> S	164 (g)	( 56 70	A E
(VIII a).....	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub> S	226-228 (c)	28	B
(VIII b).....	»	170 (c)	86	D
(IX a).....	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> S	(Huile)	95	F
(IX b).....	»	64,5 (b)	86	F
(X a).....	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	240 (i)	53	C
(X b).....	»	260 (i)	23	C
(XI a).....	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S	159 (d)	94	F
(XI b).....	»	152 (d)	90	F

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(<sup>1</sup>) W. H. MILLS et J. B. WITHWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2738.

(<sup>2</sup>) J. BOURDAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1709.

(<sup>3</sup>) J. BOURDAIS et B. SABOURAULT, Communication à la Société chimique de France, du 26 février 1965.

(<sup>4</sup>) J. BOURDAIS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 495.

(<sup>5</sup>) F. B. ZIENTY, B. D. VINEYARD et A. A. SCHLEPPNIK, *J. org. chem.*, 27, 1962, p. 3140.

(<sup>6</sup>) R. T. COUTTS, H. W. PEEL et E. M. SMITH, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 3221.

(Laboratoire de Synthèse organique, Bâtiment 411,  
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'alcools  $\alpha$ -alléniques*. Note (\*) de MM. ÉLIE MICHEL et CLÉMENT TROYANOWSKY, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrolyse de bromures  $\alpha$ -acétyléniques ou  $\alpha$ -alléniques, et la saponification des acétates correspondants, permettent d'obtenir des alcools  $\alpha$ -acétyléniques ou  $\alpha$ -alléniques. Ces réactions se font sans transposition propargylique.

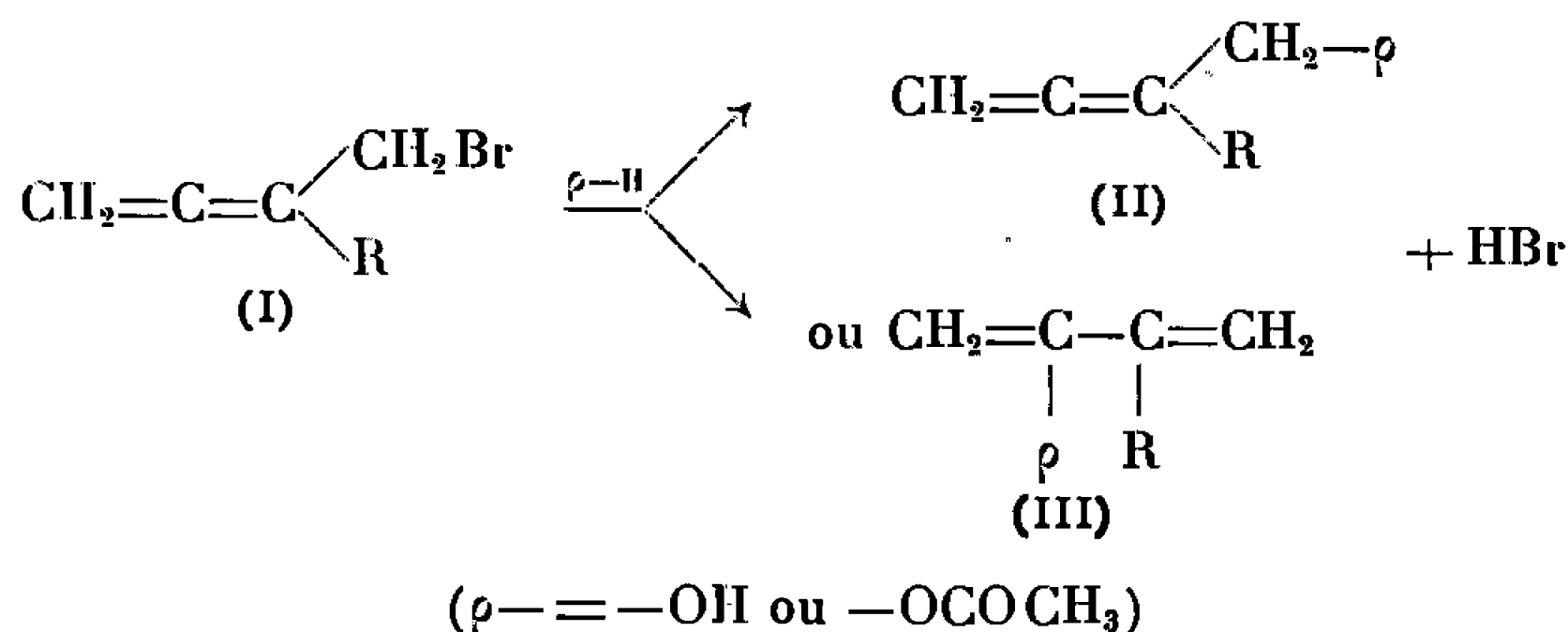
La réaction d'un organo-magnésien en défaut sur le dibromo-1.4-butyne-2 permet d'obtenir des composés monobromés qui peuvent avoir gardé la structure acétylénique initiale, ou, par une transposition propargylique, avoir acquis une structure  $\alpha$ -allénique (<sup>1</sup>).

Ces bromures  $\alpha$ -alléniques fournissent un moyen d'accès aux alcools correspondants, qui peuvent être préparés par l'une des deux méthodes suivantes :

1° Hydrolyse douce, en milieu hydroacétonique, du bromure;

2° Estérification du bromure par le mélange acétate de sodium-acide acétique, puis saponification de l'acétate.

L'hydrolyse comme l'estérification d'un bromure  $\alpha$ -allénique peuvent donner lieu à une transposition 1.3, les deux schémas possibles de réaction étant



S'il y a transposition, l'estérification donnerait donc un acétate d'énol, l'hydrolyse un émol, donc finalement une cétone  $\alpha$ -éthylénique.

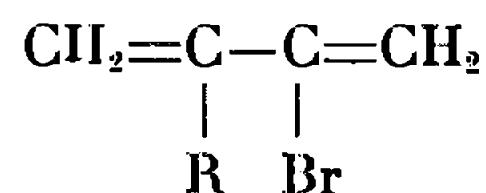
La seconde méthode de préparation a déjà été utilisée par Traynard (<sup>2</sup>) pour des composés voisins, mais les alcools ainsi obtenus renferment une certaine quantité d'un composé carbonylé, identifiable sur les spectres infrarouges (<sup>2</sup>). Nous avons appliqué la technique d'hydrolyse douce à deux bromures  $\alpha$ -alléniques de type (I) ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9-$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ ); les produits bruts de la réaction renferment à la fois l'alcool allénique et la cétone  $\alpha$ -éthylénique de transposition.

*Mode opératoire.* — On maintient au reflux, pendant 48 à 60 h, une solution de 0,1 mole de bromure dans un mélange hydroacétonique (eau 25 ml, acétone 30 ml), en présence de 10 g de carbonate de calcium en poudre fine. On chasse ensuite l'acétone de la solution filtrée par chauffage au bain-marie sous pression réduite, extrait le mélange aqueux par



de l'éther qu'on évapore sous pression réduite. Le produit brut obtenu est chromatographié sur alumine (force 1, fixation en solution étherée) et élué par de l'éther puis un mélange éther-méthanol (9 : 1 en volumes). On obtient un mélange d'alcool (II) et de cétone éthylénique, qui est traité par le réactif T de Girard.

On arrive ainsi aux alcools  $\alpha$ -alléniques avec un très mauvais rendement. Cette réaction, en fait, est davantage un mode de formation qu'une méthode de préparation, et cela d'autant plus qu'on trouve, à côté de l'alcool allénique et de la cétone éthylénique isomère, des quantités importantes de diène conjugué bromé, de formule



Ce diène se forme en cours de réaction, par isomérisation du bromure  $\alpha$ -allénique de départ, et le fait que l'isomérisation est plus rapide que l'hydrolyse rend compte du très mauvais rendement.

La seconde méthode de préparation a été appliquée aux bromures du type (I) (R— = éthyl-, iso-propyl, *n*-butyl-, iso-butyl-, *n*-octyl-, benzyl-). Elle fournit, avec des rendements de l'ordre de 50 %, les alcools  $\alpha$ -alléniques (II). Seul, jusqu'à présent, l'éthyl-2-butadiène-2.3-ol-1 avait été préparé <sup>(2)</sup>.

*Mode opératoire.* — Les acétates sont préparés par reflux (1 à 2 h) d'un mélange de bromure allénique et d'acétate de sodium fondu, en excès, dans l'acide acétique pur.

Ces acétates sont saponifiés par une solution de soude 2 N dans un mélange eau-méthanol (1 : 4 en volumes). On reflue 1 h, dilue d'eau, extrait par de l'éther qu'on sèche puis évapore sous pression réduite. Les alcools sont ensuite distillés.

*Alcoyl-2-butadiène-2.3-ols-1.*

Alcoyl-	$\bar{E}$ (°C/mm Hg).	$n_D^{25,0}$ .	Alcoyl-	$\bar{E}$ (°C/mm Hg).	$n_D^{25,0}$ .
Éthyl.....	61,5/15	1,4730	<i>i</i> -butyl....	77-78/15	1,4659
<i>n</i> -butyl...	64/15	1,4670	<i>n</i> -octyl....	92/0,6	1,4692
<i>i</i> -propyl...	62/15	1,4669	Benzyl....	80/0,3	1,5575 (?)

Les benzyl-2- et *n*-octyl-2-butadiène-2.3-ol-1, qui n'ont pu être obtenus purs par distillation, ont été isolés après dissolution dans l'éther par chromatographie sur alumine (force 1), l'élution étant faite par le mélange éther-méthanol (9 : 1 en volumes).

Il n'a pas été possible de préparer un composé allénique en quantité notable avec les substituants phényl et méthyl; dans le premier cas, on aboutit toujours à des mélanges, desquels on ne peut isoler un produit de pureté certaine. Dans le cas du bromure de méthylmagnésium, sa réaction sur le dibromo-1.4-butyne-2 ne fournit que très peu d'allénique, et conduit essentiellement au produit acétylénique formé sans transposition





L'estérification de ce bromure, et la saponification de l'acétate qui lui correspond, ne modifient pas les structures. On a ainsi obtenu les

— Acétoxy-1-pentyne-2 :  $\bar{E}_{17} 71^0$ ,  $n_D^{25,0} 1,4360$ ;

— Pentyne-2-ol-1 :  $\bar{E}_{14} 59-60^0$ ,  $n_D^{25,0} 1,4523$ .

Les alcools bruts peuvent renfermer une quantité variable d'isomères acétyléniques. En effet, même dans les cas les plus favorables, la transposition qui fournit les bromures alléniques n'est pas totale, et le produit traité est parfois un mélange, qui conduit à un alcool également impur. Le fractionnement par distillation est incertain, du fait que ces isomères ont des températures d'ébullition très voisines, et l'infrarouge ne constitue pas une méthode d'identification satisfaisante, puisque les bandes caractéristiques des triples liaisons bisubstituées sont très faibles. Nous avons donc contrôlé la pureté des produits par l'examen de leurs spectres Raman, qui permettent de déceler de faibles teneurs en composés acétyléniques. L'excitation classique par une source à vapeur de mercure est peu souhaitable pour ces produits, dont beaucoup sont photosensibles, et s'altèrent sous l'effet de l'irradiation, parfois de façon brutale. Les spectres ont été obtenus en utilisant des lasers comme sources excitatrices. La raie à  $6328 \text{ \AA}$  du laser à hélium-néon [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)], ou celle à  $4880 \text{ \AA}$  du laser à argon ionisé, se sont montrées très satisfaisantes. On a pu ainsi vérifier l'absence totale ou presque totale d'isomères acétyléniques dans les produits décrits. Le détail de ces spectres sera publié par ailleurs. Nous donnons ici, à titre d'exemple, le spectre du *n*-octyl-2-butadiène-2.3-ol-1, excité par la raie à  $4880 \text{ \AA}$  du laser à argon ionisé.

$\Delta\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ).	Intensité.	$\Delta\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ).	Intensité.	$\Delta\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ).	Intensité.
274.....	9	1 055.....	6	2 230.....	1
382.....	7	1 079.....	4	2 730.....	5
421.....	1	1 091.....	7	2 854.....	100
545.....	2	1 129.....	5	2 878.....	63
611.....	4	1 290.....	2	2 894.....	63
640.....	1	1 312.....	17	2 900.....	60
750.....	2	1 373.....	1	2 912.....	54
787.....	3	1 412.....	3	2 926.....	52
860.....	2	1 449 (doublet)...	43	2 936.....	49
887.....	3	1 594.....	1	2 962.....	20
905.....	3	1 627.....	10	2 988.....	23
974.....	1	2 102.....	2	3 060.....	7

Les intensités ne sont pas corrigées en fonction de la variation de sensibilité du détecteur, qui est un photomultiplicateur 1 P 21.

Les alcools  $\alpha$ -alléniques que nous avons préparés sont peu stables : ils subissent lentement, dès la température du laboratoire, et même vers  $0^0\text{C}$ , une transposition spontanée de type propargylique qui conduit aux cétones éthyléniques isomères. Ces dernières sont mises en évidence par l'apparition et l'accroissement progressif d'une bande à  $1710 \text{ cm}^{-1}$  sur leurs spectres infrarouges.



L'ensemble de ces préparations a montré que, si l'obtention des produits est compliquée par des transpositions propargyliques spontanées (bromure  $\alpha$ -allénique  $\rightarrow$  diène conjugué bromé, alcool  $\alpha$ -allénique  $\rightarrow$  cétone  $\alpha$ -éthylénique), les réactions primaires de double décomposition se font sans changement de structure, qu'il s'agisse de l'hydrolyse ou de l'estérification des bromures  $\alpha$ -alléniques ou  $\alpha$ -acétyléniques. Ceci en net contraste avec le comportement du dibromo-1.4-butyne-2, qui, nous l'avons déjà indiqué (<sup>1</sup>), donne lieu à transposition propargylique, dans des proportions variables mais le plus souvent importantes.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.

(<sup>2</sup>) J. C. TRAYNARD, *Thèse*, Marseille, 1961.

(<sup>3</sup>) H. KOGELNIK et S. P. S. PORTO, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1963, p. 1446.

(<sup>4</sup>) D. COSSART, G. TAIEB, C. TROYANOWSKY, R. CAGNARD et J. L. OTTO, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1127.

(Laboratoire de Chimie physique  
de l'École supérieure de Physique et de Chimie,  
10, rue Vauquelin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse du  $\beta$ -carbéthoxyacrylylmalonate d'éthyle*. Note (\*) de M<sup>me</sup> SUZANNE GELIN et M. RENÉ GELIN, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrolyse du  $\beta$ -carbéthoxyacrylylmalonate d'éthyle, obtenu en condensant le monochloruremonoester de l'acide fumarique sur le dérivé éthoxymagnésien du malonate d'éthyle, fournit avec de très bons rendements le *trans* dihydro  $\beta$ -céto-muconate d'éthyle (inconnu jusqu'ici), ou le  $\beta$ -acétylacrylate d'éthyle, suivant les conditions opératoires.

L'acide  $\beta$ -acétylacrylique et l'acide dihydro  $\beta$ -cétomuconique présentent un intérêt pour la synthèse de composé à activité antibiotique (proto-anémonine).

Eisner, Elvidge et Linstead (<sup>1</sup>), en 1951, obtiennent le  $\beta$ -carbéthoxyacrylylmalonate d'éthyle *trans* (I), par action du monochlorure monoester de l'acide fumarique sur le dérivé éthoxymagnésien du malonate d'éthyle. L'hydrolyse acide de (I), en milieu aqueux ou méthanolique, en vue de l'obtention de l'acide hexène-2 céto-4 dioïque ou de son ester méthylique, n'est réalisée qu'avec de faibles rendements. L'hydrolyse par la potasse méthanolique donne le *trans*  $\beta$ -carboxyacrylylmalonate d'éthyle. Les essais de pyrolyse du triester (I) en diester éthylique (II) suivant Riegel et Lilienfeld (<sup>2</sup>) furent infructueux.

En 1935, Neunhoeffter (<sup>3</sup>) signale avoir obtenu l'acide dihydro  $\beta$ -cétomuconique dont il ne donne que le point de fusion 198°, très différent de celui trouvé par Eisner (<sup>1</sup>), F 164°. En 1958, une courte communication d'Akhtar et Weedon (<sup>4</sup>) annonce la synthèse de l'acétoxy-3 muconate de méthyle (qui est l'acétate du dihydro  $\beta$ -cétomuconate de méthyle). Seul le spectre ultraviolet est donné.

En soumettant une mole de triester (I) à l'action de 2 moles d'eau, sous pression (<sup>5</sup>), nous avons obtenu les résultats suivants :

A 110° pendant 6 h, il y a coupure de la molécule avec formation de fumarate acide d'éthyle et de malonate d'éthyle.

Un chauffage rapide jusqu'à 120°, puis refroidissement, nous a permis d'obtenir, avec un bon rendement, l'hexène-2 céto-4 dioate d'éthyle (II) (ou dihydro  $\beta$ -cétomuconate d'éthyle).

En portant la température jusqu'à 150°, puis en refroidissant, il y a formation, par double hydrolyse et double décarboxylation, de  $\beta$ -acétylacrylate d'éthyle *trans* (III), ce qui constitue une nouvelle méthode de préparation.



*Hexène-2 céto-4 dioate d'éthyle trans* (II). — Dans une bombe de 500 ml, on place 0,2 mole de (I) avec 0,4 mole d'eau. On porte la température à 120° en 20 mn, en agitant. Après refroidissement rapide, on distille sous pression réduite. On recueille 26,5 g de (II),  $E_1$  110-115°, puis 15,5 g de (I) non transformé. Rendement brut en (II), 62 %. Si l'on calcule ce rendement en tenant compte du produit de départ récupéré, il s'élève à 85 %.

(II) brut est purifié par l'intermédiaire de son chélate de cuivre et régénéré par action de l'acide sulfurique à 10 %.

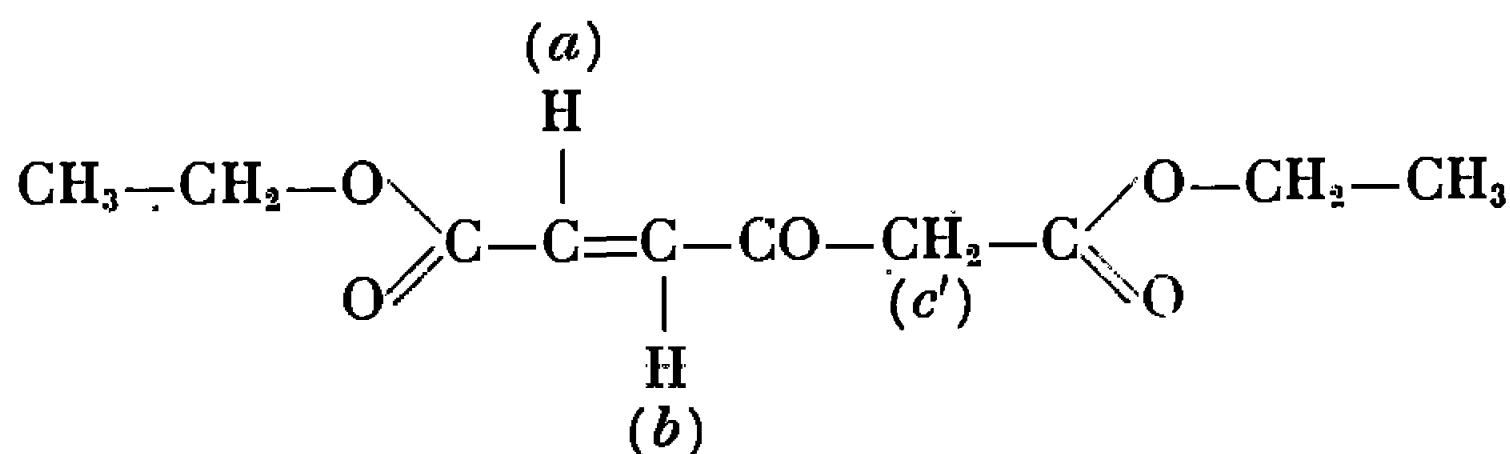
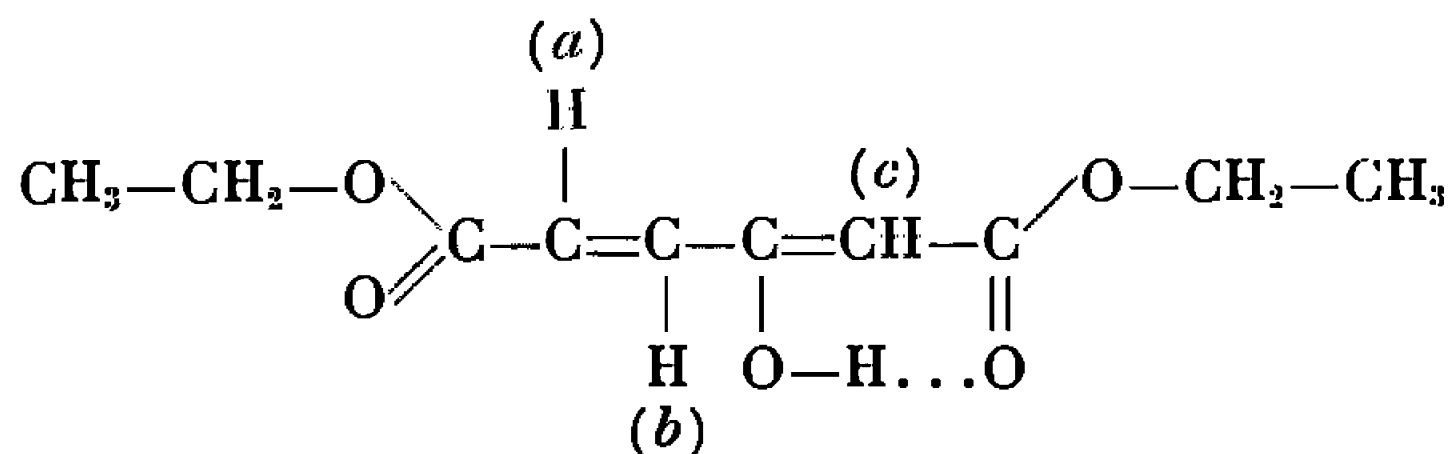
$E_{0,6}$  102°; F 25°; dérivé cuivrique, F 169° (éthanol-eau 50/50).

Analyse :  $C_{10}H_{14}O_3$ , calculé %, C 56,07; H 6,59; trouvé %, C 56,03; H 6,36.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 140° (éthanol).

Analyse :  $C_{16}H_{18}O_8N_4$ , calculé %, C 48,73; H 4,60; N 14,21; trouvé %, C 48,80; H 4,47; N 14,39.

L'examen du spectre de R. M. N., en solution dans le tétrachlorure de carbone, nous indique une énolisation très importante de 85 % environ.



Protons *a* et *b* : 2 doublets à  $6,7 \cdot 10^{-6}$  ( $J_{a-b} = 16$  c/s).

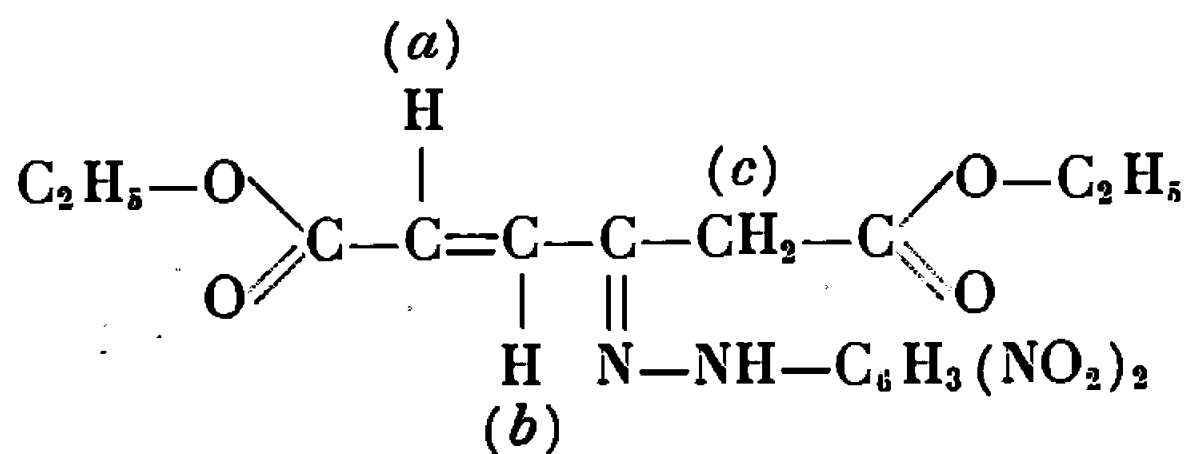
Proton *c* : singulet à  $5,4 \cdot 10^{-6}$  (85 % d'un proton par intégration).

Protons *c'* : singulet à  $3,7 \cdot 10^{-6}$ .

Bandes infrarouges caractéristiques (dans  $\text{CCl}_4$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3 620, 1715, 1650 et 1580.

Spectre ultraviolet :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  239 m $\mu$  ( $\epsilon$  10 055), 297 m $\mu$  ( $\epsilon$  19 078).

Sa dinitro-2.4 phénylhydrazone possède la structure normale :





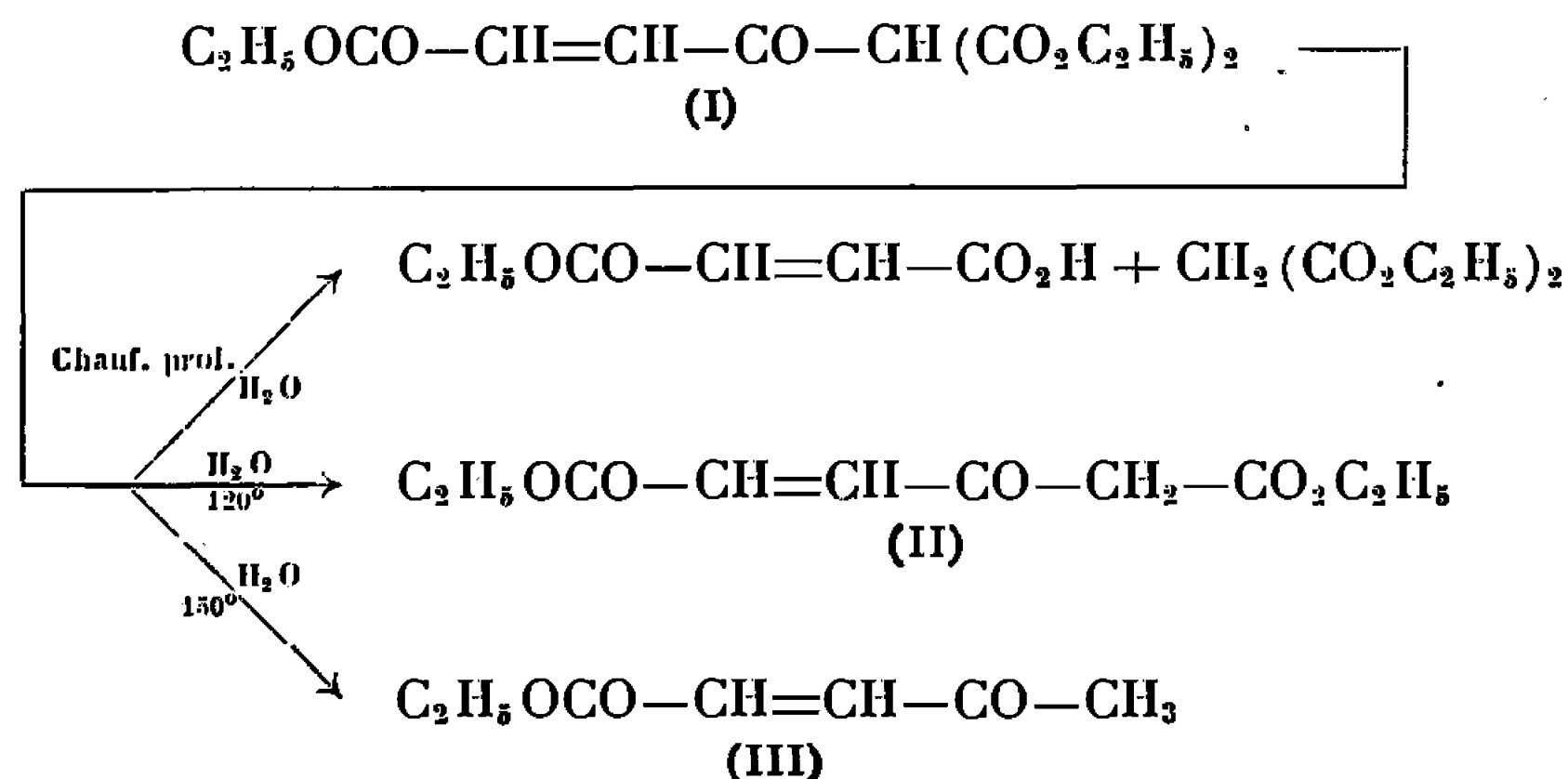
Spectre de R. M. N. :

Protons *a* et *b* : 2 doublets à 6,35 et 7,5.10<sup>-6</sup> ( $J_{a-b} = 16$  c/s).

Protons *c* : singulet à 3,7.10<sup>-6</sup>.

$\beta$ -acétylacrylate d'éthyle trans (III). — Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, mais en élevant la température jusqu'à 150°, après refroidissement, on recueille par distillation, 18 g de (III). Rdt 64 %.

Les constantes physiques, les points de fusion de sa semicarbazone [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)] et de sa dinitro-2.4 phénylhydrazone (<sup>1</sup>) sont en accord avec la littérature.



(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) U. EISNER, J. A. ELVIDGE et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1501.

(<sup>2</sup>) B. RIEGEL et W. M. LILIENFELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1273.

(<sup>3</sup>) R. ADAMS et J. M. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2207.

(<sup>4</sup>) R. W. WYNN et A. H. CORWIN, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 203.

(<sup>5</sup>) R. GELIN et S. GELIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4783.

(<sup>6</sup>) O. NEUNHOEFFER, *Ber.*, 68, 1935, p. 1776.

(<sup>7</sup>) M. AKHTAR et B. C. L. WEEDON, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 303.

(Institut National des Sciences appliquées,  
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

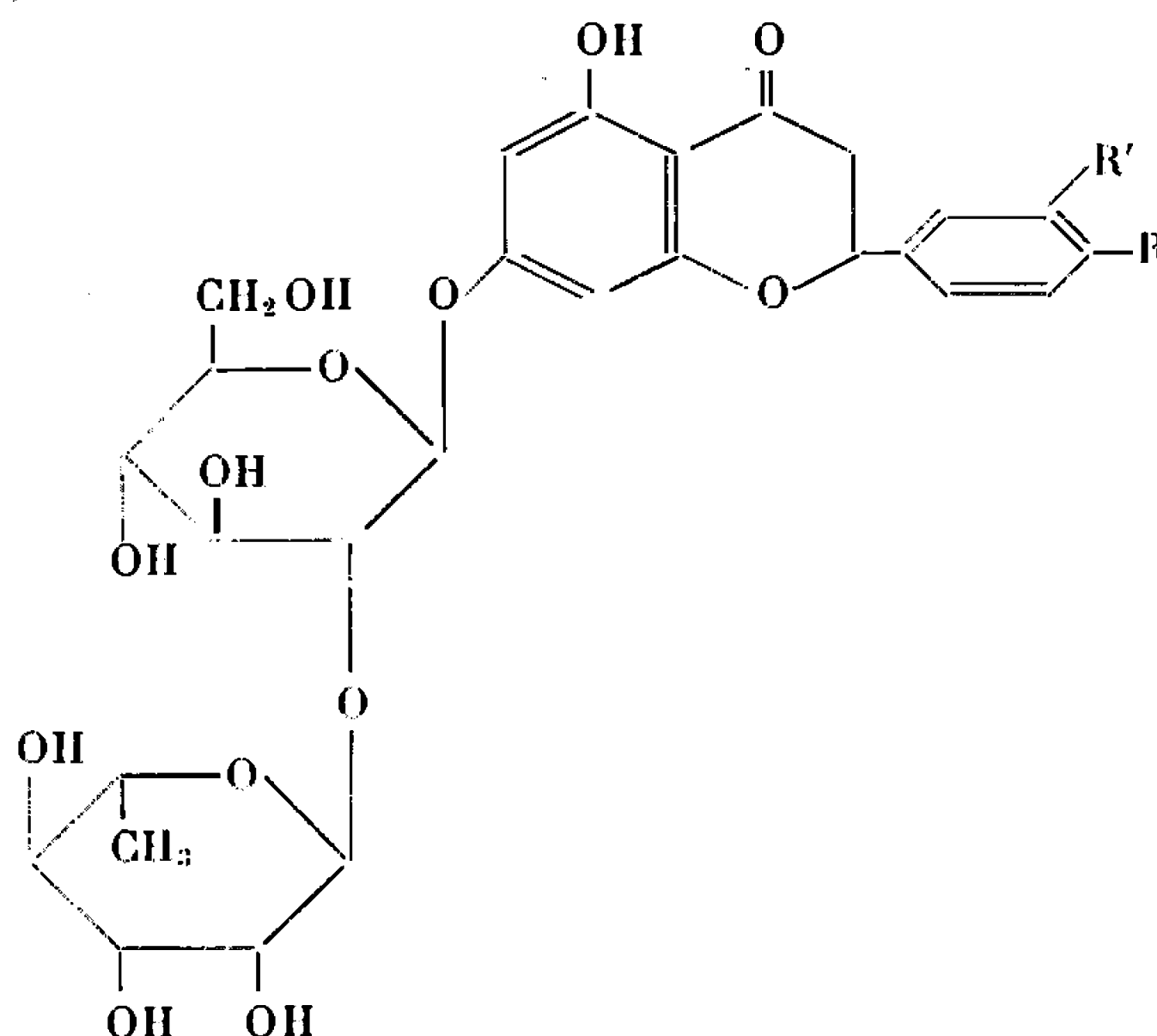


Note (\*) de M. JEAN CHOPIN et M<sup>lle</sup> GEORGETTE DELLAMONICA, présentée par M. Georges Champetier.

Le néohespéridoside-4 de la phloracétophénone, obtenu par coupure alcaline de la naringine, a été condensé avec les aldéhydes benzoïque, vanillique, isovanillique, vératrique et protocatéchique pour obtenir les néohespéridosides-7 des flavanones suivantes : dihydroxy-5.7, trihydroxy-4'.5.7 méthoxy-3', trihydroxy-3'.5.7 méthoxy-4', dihydroxy-5.7 diméthoxy-3'.4' et tétrahydroxy-5.7.3'.4' flavanones.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons décrit la formation de glycosides d'aurones par oxydation spontanée de trois glycosides naturels de flavanones : l'ériocitrine, l'hespéridine et la naringine. En vue d'étudier l'influence de la structure de la flavanone sur ce phénomène d'oxydation, nous avons entrepris la synthèse d'une série de néohespéridosides-7 de flavanones.

Horowitz et Gentili (<sup>2</sup>) ont récemment montré que la naringine (I) était scindée par les alcalis à chaud en  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1  $\rightarrow$  2)  $\beta$ -D-glucopyranosyl-4 (ou  $\beta$ -néohespéridosyl-4) phloracétophénone avec un bon rendement. Il nous a donc paru intéressant d'étudier la condensation de ce néohespéridoside de phloracétophénone, facilement accessible, avec divers aldéhydes aromatiques, en vue d'accéder aux néohespéridosides-7 des flavanones correspondantes.



- (I) R = OH, R' = H
- (II) R = R' = H
- (III) R = R' = OCH<sub>3</sub>
- (IV) R = R' = OH
- (V) R = OCH<sub>3</sub>, R' = OH
- (VI) R = OH, R' = OCH<sub>3</sub>



La condensation a été effectuée en atmosphère d'azote, en présence de potasse hydroalcoolique à 12 % à la température ordinaire pendant 3 jours pour les aldéhydes non hydroxylés en para, à 75 % et au bain-marie bouillant pendant 1 h pour les aldéhydes parahydroxylés. Les chalcones formées se cyclisent généralement en flavanones après l'acidification du milieu réactionnel, à froid ou par chauffage. Les néohespéridosides de flavanones précipités par refroidissement, sont purifiés par une série de recristallisations dans l'alcool dilué.

Nous avons ainsi obtenu :

— à partir du benzaldéhyde, avec un rendement de 22 %, le *néohespéridoside-7 de la dihydroxy-5.7 flavanone* (II), F 238-239°,  $\alpha_D^{20}$ -111°,5 (pyridine),  $\lambda_{\max}$  286 (log  $\epsilon$  4,25) et 330 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,45) (EtOH); 286 et 330 m $\mu$  (CH<sub>3</sub>COONa); 290 et 385 m $\mu$  (AlCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> (Whatman n° 1) 0,56 (H<sub>2</sub>O), 0,82 (CH<sub>3</sub>COOH 15 %). Analyse : C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>, H<sub>2</sub>O, calculé %, C 55,66; H 5,84; trouvé %, C 55,63; H 5,74;

— à partir de l'aldéhyde vératrique, avec un rendement de 15 %, le *néohespéridoside-7 de la dihydroxy-5.7 diméthoxy-3'.4' flavanone* (III), F 213-216°,  $\alpha_D^{18}$ -93°,1 (pyridine),  $\lambda_{\max}$  285 (log  $\epsilon$  4,26) et 238 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,47) (EtOH); 285 m $\mu$  (CH<sub>3</sub>COONa); 305 et 385 m $\mu$  (AlCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> (Whatman n° 1) 0,53 (H<sub>2</sub>O); 0,83 (CH<sub>3</sub>COOH 15 %). Analyse : C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>15</sub>, H<sub>2</sub>O, calculé %, C 54,20; H 5,91; trouvé %, C 53,91; H 6,00;

— à partir de l'aldéhyde protocatéchique, avec un rendement de 39 %, le *néohespéridoside-7 de la tétrahydroxy-3'.4'.5.7 flavanone* (IV), F 187-190°,  $\alpha_D^{18}$ -94° (pyridine),  $\lambda_{\max}$  286 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,29) (EtOH); 287 m $\mu$  (CH<sub>3</sub>COONa); 306 m $\mu$  (AlCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> (Whatman n° 1) 0,55 (H<sub>2</sub>O); 0,71 (CH<sub>3</sub>COOH 15 %). Analyse : C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub>, calculé %, C 54,36; H 5,38; trouvé %, C 54,06; H 5,47. Dans ce cas particulier, l'isolement a été effectué par précipitation par l'acétate de plomb en milieu neutre et régénération par H<sub>2</sub>S suivie d'une chromatographie sur une colonne de Solka-floc (<sup>3</sup>);

— à partir de l'aldéhyde isovanillique, avec un rendement de 7 %, le *néohespéridoside-7 de la trihydroxy-3'.5.7 méthoxy-4' flavanone* (V), F 245-247°,  $\alpha_D^{17}$ -99°,8 (pyridine),  $\lambda_{\max}$  286 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,27) (EtOH); 286 m $\mu$  (CH<sub>3</sub>COONa); 306 m $\mu$  (AlCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> (Whatman n° 1) 0,53 (H<sub>2</sub>O); 0,84 (CH<sub>3</sub>COOH 15 %). Analyse : C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>, calculé %, C 55,08; H 5,57; trouvé %, C 55,20; H 5,68. La littérature (<sup>4</sup>) donne pour le produit naturel correspondant, la néohespéridine F 239-244°,  $\alpha_D^{20}$ -105° (EtOH);

— à partir de l'aldéhyde vanillique, avec un rendement de 4 %, le *néohespéridoside-7 de la trihydroxy-4'.5.7 méthoxy-3' flavanone* (VI), F 259-261°,  $\alpha_D^{17}$ -93°,2 (pyridine),  $\lambda_{\max}$  286 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,31) (EtOH), 286 m $\mu$  (CH<sub>3</sub>COONa), 305 m $\mu$  (AlCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0,57 (H<sub>2</sub>O), 0,76 (CH<sub>3</sub>COOH 15 %). Analyse : C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>, calculé %, C 55,08; H 5,57; trouvé %, C 55,18; H 5,78.



En chromatographie sur papier, ces glycosides apparaissent en ultraviolet sous forme de taches brunes, virant au jaune vert en présence d'ammoniac, et donnent avec le réactif  $\text{BH}_4\text{Na-HCl}$  la coloration magenta caractéristique des flavanones <sup>(5)</sup>.

L'hydrolyse acide de (II) donne un aglycone de propriétés identiques à celles d'un échantillon authentique de dihydroxy-5.7 flavanone.

Shimokoriyama <sup>(6)</sup> a montré que l'hydrolyse enzymatique d'un glucoside de flavanone naturel donnait un aglycone optiquement actif, tandis que celle du glucoside obtenu par ouverture alcaline en chalcone et recyclisation donnait un aglycone optiquement inactif. Les différences de solubilité entre les glucosides diastéréoisomères formés sont donc apparemment trop faibles pour permettre facilement leur séparation. Bien que nous n'ayons pas vérifié ce point, les néohespéridosides que nous avons synthétisés sont donc très probablement un mélange des néohespéridosides des (+) et (—)-flavanones.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) J. CHOPIN et G. DELLAMONICA, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5582.

(2) *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 773.

(3) J. CHOPIN, G. DELLAMONICA et P. LEBRETON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 534.

(4) W. KARRER, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Brückhäuser Verlag, Basel, 1958.

(5) R. M. HOROWITZ, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1733.

(6) *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4199.

(Laboratoire de Chimie Biologique,  
43, boulevard du 11-novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

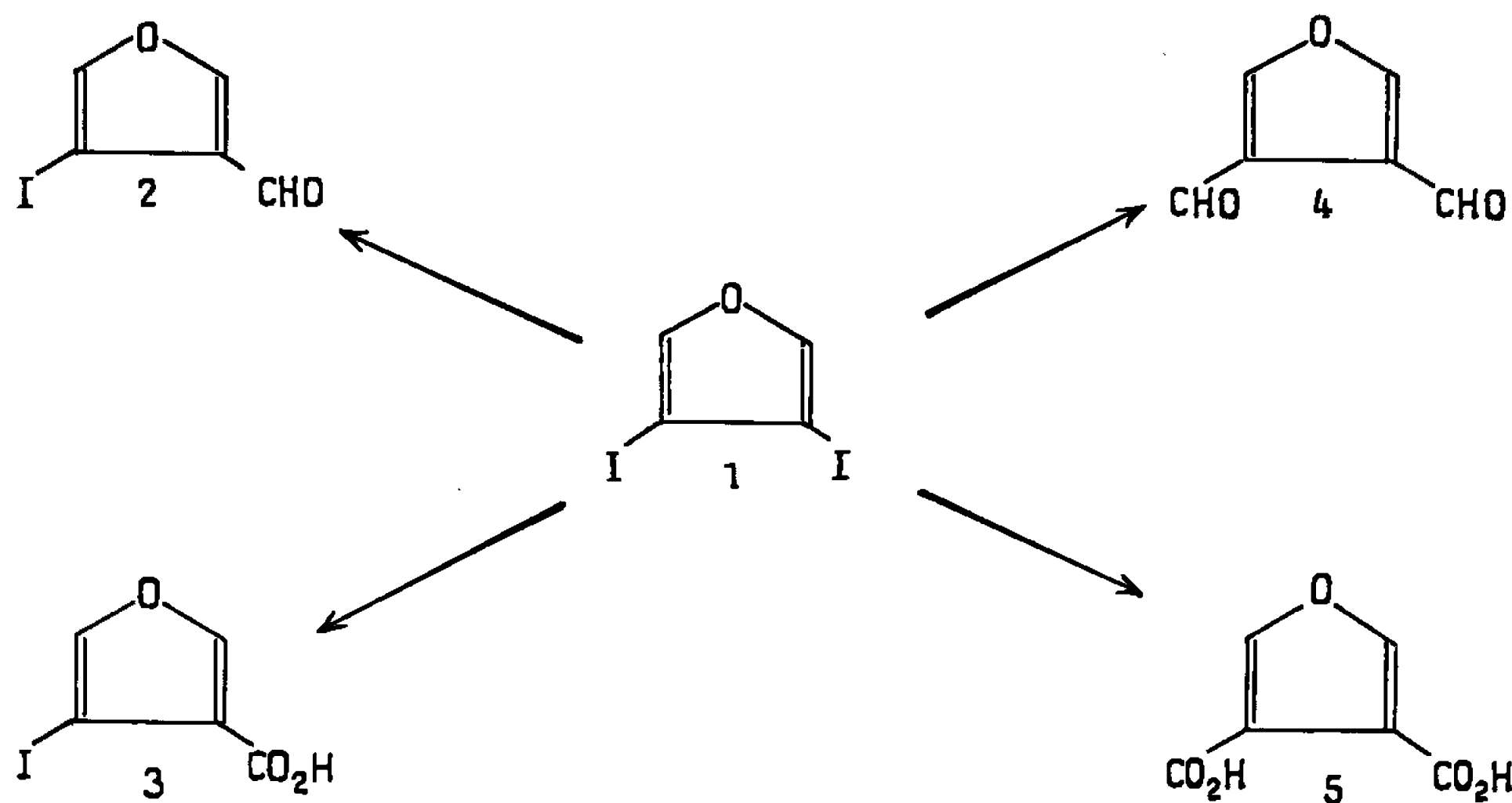


CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'aldéhydes furanniques*. Note (\*) de M. MAX ROBBA et M<sup>me</sup> MARIE-CLAUDE ZALUSKI, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de nouveaux aldéhydes furanniques par formylation de dérivés lithiés et par réduction de nitriles à l'aide de l'hydruire de lithium-aluminium et de l'hydruire d'isobutylaluminium.

En vue d'une étude des isostères furanniques de la phtalazine, la furo-[2.3-*d*] pyridazine et la furo-[3.4-*d*] pyridazine, nous avons été amenés à examiner les conditions d'obtention des furannes substitués par deux groupements aldéhydiques en ortho : le diformyl-2.3 furanne, **11** et le diformyl-3.4 furanne, **4**; la cyclisation de ceux-ci avec l'hydrazine nous a semblé être la méthode la plus pratique d'accès à ces isostères furanniques; en effet, cette voie a été suivie avec succès pour les isostères thiophéniques de la phtalazine, les thiéno-[2.3-*d*] et [3.4-*d*] pyridazines [(<sup>10</sup>), (<sup>11</sup>)].

Essayée à l'aide de la méthode de Me Fadyen et Stevens, la synthèse du diformyl-3.4 furanne, **4** n'a pas abouti; le dérivé bis-phénylsulfonique du dihydrazide du dicarboxy-3.4 furanne a été préparé par reflux dans la pyridine du chlorure de benzène-sulfonyle avec le dihydrazide (<sup>6</sup>); solide blanc, F 237°. Analyse (C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>) calculé %, C 46,54; H 3,47; N 12,08; S 13,80; trouvé %, C 46,70; H 3,63; N 11,83; S 13,88. Sa décomposition alcaline dans l'éthylène glycol à 110° n'a pas fourni le dialdéhyde attendu; des produits de la réaction il n'a pu être isolé que du dicarboxy-3.4 furanne. Par contre, la préparation du diformyl-3.4 furanne, **4** a pu être réalisée en formylant par le diméthylformamide le dérivé dilithié en 3-4 du furanne résultant d'une réaction d'échange entre le *n*-butyllithium et le diiodo-3.4 furanne, **1**; celui-ci est obtenu par réduction partielle du tétraiodofuranne [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] par le bromure d'éthylmagnésium; il se prête à des réactions d'interconversion halogène-métal ménagées condui-





sant à des dérivés monoiodés comme le formyl-3 iodo-4 furanne ,2 et le carboxy-3 iodo-4 furanne ,3.

*Diiodo-3.4 furanne.* — Huile jaune clair,  $E_{20}^{20}$  98-102°. Analyse ( $C_4H_2I_2O$ ), calculé %, C 15,02; H 0,63; I 79,35; trouvé %, C 14,85; H 0,87; I 79,16. Spectre infrarouge (liquide) : bandes à 3 150, 1525, 1500, 1315, 1220, 1135, 1045, 945, 870 et 792  $cm^{-1}$ . Spectre de R.M.N. ( $CDCl_3$ ) : un signal à  $7,41 \cdot 10^{-6}$  (protons en 2 et 5). Par échange à  $-50^\circ$  avec le *n*-butyllithium et carbonatation, le diiodo-3.4 furanne conduit au dicarboxy-3.4 furanne ,5, F 221° estérifiable par le diazométhane en diester méthylique, F 49°, identique au dérivé obtenu par Kornfeld (7).

*Formyl-3 iodo-4 furanne.* — Une solution de 12 g de diiodo-3.4 furanne dans l'éther est ajoutée à  $-60^\circ$  sous azote à une solution étherée de *n*-butyllithium obtenue avec 0,66 g de lithium et 6,65 g de bromure de *n*-butyle; après 15 mn on verse 2,78 g de diméthylformamide, agite pendant 2 h, hydrolyse et extrait à l'éther. Cristaux blancs, F 41-42°,  $E_D^{20}$  80°. Analyse ( $C_5H_3IO_2$ ), calculé %, C 27,05; H 1,36; I 57,17; trouvé %, C 27,19; H 1,04; I 57,11. Spectre infrarouge (KBr) : bande C=O à 1693  $cm^{-1}$ . Spectre de R.M.N. ( $CDCl_3$ ) : un signal à  $7,54 \cdot 10^{-6}$  (proton en 5), un signal à  $8,03 \cdot 10^{-6}$  (proton en 2) et un signal à  $9,91 \cdot 10^{-6}$  (proton aldéhydique).

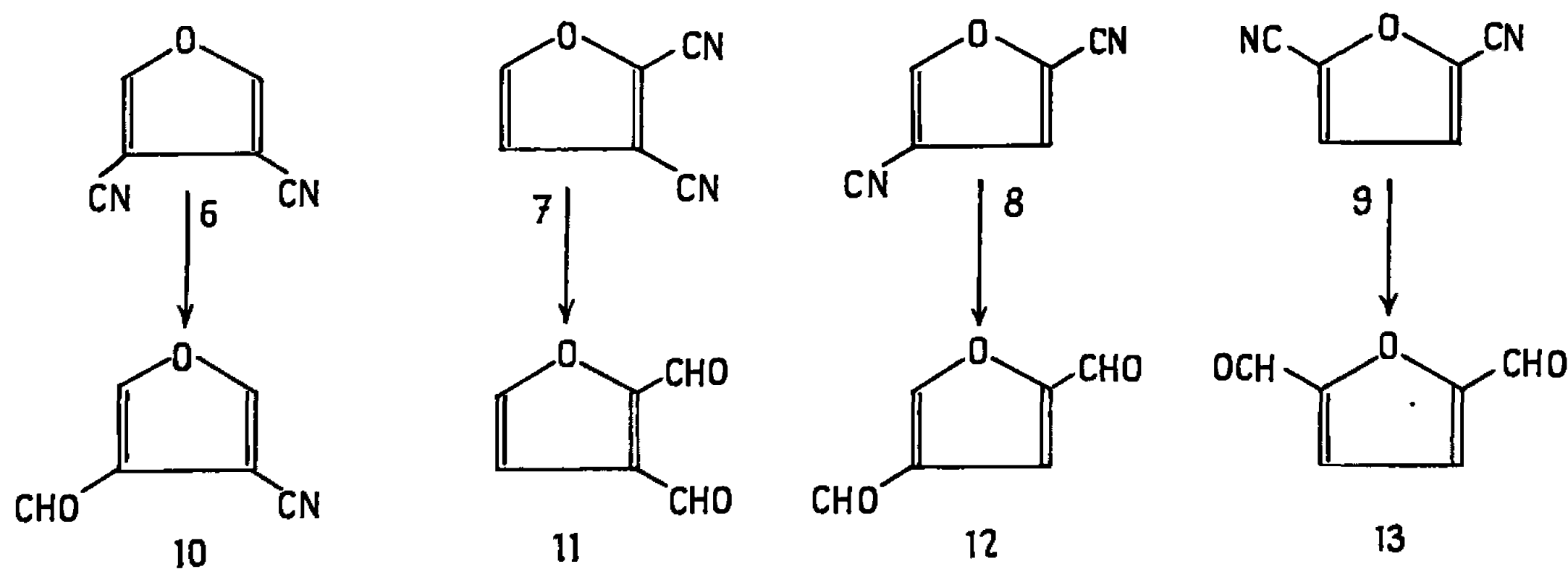
*Carboxy-3 iodo-4 furanne.* — Cristaux blancs, F 134°. Analyse ( $C_5H_3IO_3$ ), calculé %, C 25,23; H 1,27; I 53,32; trouvé %, C 25,43; H 1,53; I 53,14. Spectre infrarouge (KBr) : bande C=O à 1700  $cm^{-1}$ .

*Diformyl-3.4 furanne.* — Il est préparé comme le formyl-3 iodo-4 furanne; cristaux blancs, F 78°. Les spectres infrarouge et de R.M.N. sont identiques à ceux du dialdéhyde obtenu par réduction du dicyano-3.4 furanne ,6 avec l'hydrure d'isobutylaluminium (12) ou avec l'hydrure de lithium-aluminium.

Si les réactions de carbonatation conduisant au dicarboxy-3.4 furanne ou au carboxy-3 iodo-4 furanne se font dans de bonnes conditions, il n'en est pas de même pour les réactions de formylation dont les rendements restent bas; d'autre part les dérivés bromés ou iodés nécessaires à la préparation des furyllithiums sont d'accès difficile. Mettant à profit d'autres matières premières, nous avons donc tenté de réduire les furannes-dinitriles-3.4 et 2.3 en dialdéhydes; essayé dans la synthèse du diformyl-3.4 furanne, l'hydrure de lithium-aluminium a donné soit une réduction partielle en cyano-3 formyl-4 furanne ,10, soit une réduction complète en dialdéhyde mais avec de faibles rendements. Trofimenko (12) a obtenu ce dialdéhyde en utilisant un autre agent réducteur, l'hydrure d'isobutylaluminium (8); ce réactif convient mieux à la transformation des dinitriles furanniques en dialdéhydes; il nous a permis de préparer le diformyl-2.3 furanne ,11 nécessaire à la synthèse de la furo-[2.3-*d*] pyridazine et nous avons étendu son emploi à la synthèse des deux autres dialdéhydes furanniques ,12 et 13. Les furannes dinitriles 6, 7, 8 et 9 ont été préparés par



déshydratation avec l'oxychlorure de phosphore des diamides correspondants, ceux-ci étant obtenus en amidifiant par l'ammoniac en milieu anhydre le carbéthoxy-2 carboxamido-3 furanne (<sup>5</sup>) et les dicarbo-méthoxy-2.4, 3.4 et 2.5 furannes [(<sup>4</sup>), (<sup>9</sup>), (<sup>13</sup>), (<sup>14</sup>)].



*Cyano-3 formyl-4 furanne.* — On ajoute 0,32 g d'hydrure de lithium-aluminium à une solution de 1 g de dicyanofuranne ,6 dans 60 ml d'éther et agite 2 h à  $-15^{\circ}$ ; on hydrolyse et extrait à l'éther; cristaux blancs,  $F_{116}^{\circ}$ . Analyse ( $C_6H_3NO_2$ ), calculé %, C 59,51; H 2,50; N 11,57; O 26,43; trouvé % C 59,71; H 2,68; N 11,63; O 26,43. Spectre infrarouge (KBr) : bande  $-C\equiv N$  à  $2\,252\text{ cm}^{-1}$  et bande  $C=O$  à  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Spectre de R.M.N. ( $CDCl_3$ ) : deux signaux à  $8,25$  et  $8,13 \cdot 10^{-6}$  (protons en 2 et 5) et un signal à  $10,09 \cdot 10^{-6}$  (proton aldéhydique). Effectuée dans les mêmes conditions mais avec une proportion double d'hydrure de lithium-aluminium, la réduction fournit le dialdéhyde ,4.

*Diformyl-2.3 furanne.* — Le dicarboxamido-2.3 furanne se présente en cristaux blancs,  $F_{280}^{\circ}$ . Analyse ( $C_6H_6N_2O_3$ ), calculé %, C 46,76; H 3,92; N 18,18; trouvé % C 46,94; H 4,11; N 18,08. La déshydratation fournit le dicyano-2.3 furanne ,7, liquide incolore,  $E_{169-70}^{\circ}$ . Analyse ( $C_6H_2N_2O$ ), calculé %, C 61,02; H 1,71; N 23,72; trouvé %, C 61,11; H 1,92; N 23,64. Spectre infrarouge (liquide) : une bande  $-C\equiv N$  à  $2\,255\text{ cm}^{-1}$ . Spectre de R.M.N. ( $CDCl_3$ ) : un signal à  $6,84 \cdot 10^{-6}$  (proton en 4) et un signal à  $7,72 \cdot 10^{-6}$  (proton en 5). Une solution de 0,025 mole de dicyano-2.3 furanne dans 75 ml de benzène anhydre est additionnée sous azote de 0,057 mole d'hydrure d'isobutylaluminium; après 1 h 30 mn d'agitation à la température ambiante on hydrolyse et extrait le dialdéhyde ,11; cristaux blancs,  $F_{46}^{\circ}$ . Analyse ( $C_6H_4O_3$ ), calculé %, C 58,07; H 3,25; trouvé %, C 58,35; H 3,56. Spectre infrarouge (KBr) : une bande  $C=O$  à  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Spectre de R.M.N. ( $CCl_4$ ) : un signal à  $7,00 \cdot 10^{-6}$  (proton en 4), un signal à  $7,71 \cdot 10^{-6}$  (proton en 5) et deux signaux à  $10,03$  et  $10,42 \cdot 10^{-6}$  (protons aldéhydiques).

Le diformyl-2.5 furanne ,13 est préparé de façon analogue à partir du dinitrile ,9, cristaux blancs  $F_{110}^{\circ}$ ; il est identique au produit obtenu par oxydation nitrique du chlorométhyl-5 furfural (<sup>3</sup>).



*Diformyl-2.4 furanne.* — Le dicarboxamido-2.4 furanne se présente en cristaux blancs, F 318°. Analyse ( $C_6H_6N_2O_3$ ), calculé %, C 46,76; H 3,92; trouvé %, C 46,38; H 3,84. Il est déshydraté en dinitrile ,8, cristaux blancs, F 111°. Analyse ( $C_6H_2N_2O$ ), calculé %, C 61,02; H 1,71; N 23,72; trouvé %, C 61,24; H 1,82; N 23,00. Spectre infrarouge (KBr) : deux bandes  $-C\equiv N$  à 2 255 et 2 268  $cm^{-1}$ . Spectre de R.M.N. ( $CDCl_3$ ) : un signal à  $7,34 \cdot 10^{-6}$  (proton en 3) et un signal à  $8,12 \cdot 10^{-6}$  (proton en 5). La réduction du dinitrile ,8 par l'hydruure d'isobutylaluminium fournit le dialdéhyde ,12, cristaux blancs, F 83°. Analyse ( $C_6H_4O_3$ ) calculé %, C 58,07; H 3,25; O 38,68; trouvé %, C 58,30; H 3,41; O 38,92. Spectre infrarouge (KBr) : une bande  $C=O$  à 1688  $cm^{-1}$ . Spectre de R.M.N. ( $CDCl_3$ ) : un signal à  $7,58 \cdot 10^{-6}$  (proton en 3), un signal à  $8,32 \cdot 10^{-6}$  (proton en 5) et deux signaux à 9,78 et 10,04  $\cdot 10^{-6}$  (protons aldéhydiques).

(\*) Séance du 9 mai 1966.

- (1) R. CIUSA et G. GRILLO, *Gazz. Chim. Ital.*, 57, 1927, p. 323.
- (2) R. CIUSA et F. BELLINO, *Gazz. Chim. Ital.*, 65, 1935, p. 461.
- (3) W. F. COOPER et W. H. NUTTALL, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1077.
- (4) H. GILMAN et R. R. BURTNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2903.
- (5) R. G. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4069.
- (6) R. G. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 159.
- (7) E. C. KORNFIELD et R. G. JONES, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1671.
- (8) A. E. G. MILLER, J. W. RISS et L. H. SCHWARTZMAN, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 627.
- (9) O. MOLDENHAUER et coll., *Ann. Chem.*, 580, 1953, p. 169.
- (10) M. ROBBA, R. C. MOREAU et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3783.
- (11) M. ROBBA, R. C. MOREAU et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4726.
- (12) S. TROFIMENKO, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3046.
- (13) C. D. WEISS, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3514.
- (14) P. A. YODER et B. TOLLENS, *Ber.*, 34, 1901, p. 3453.

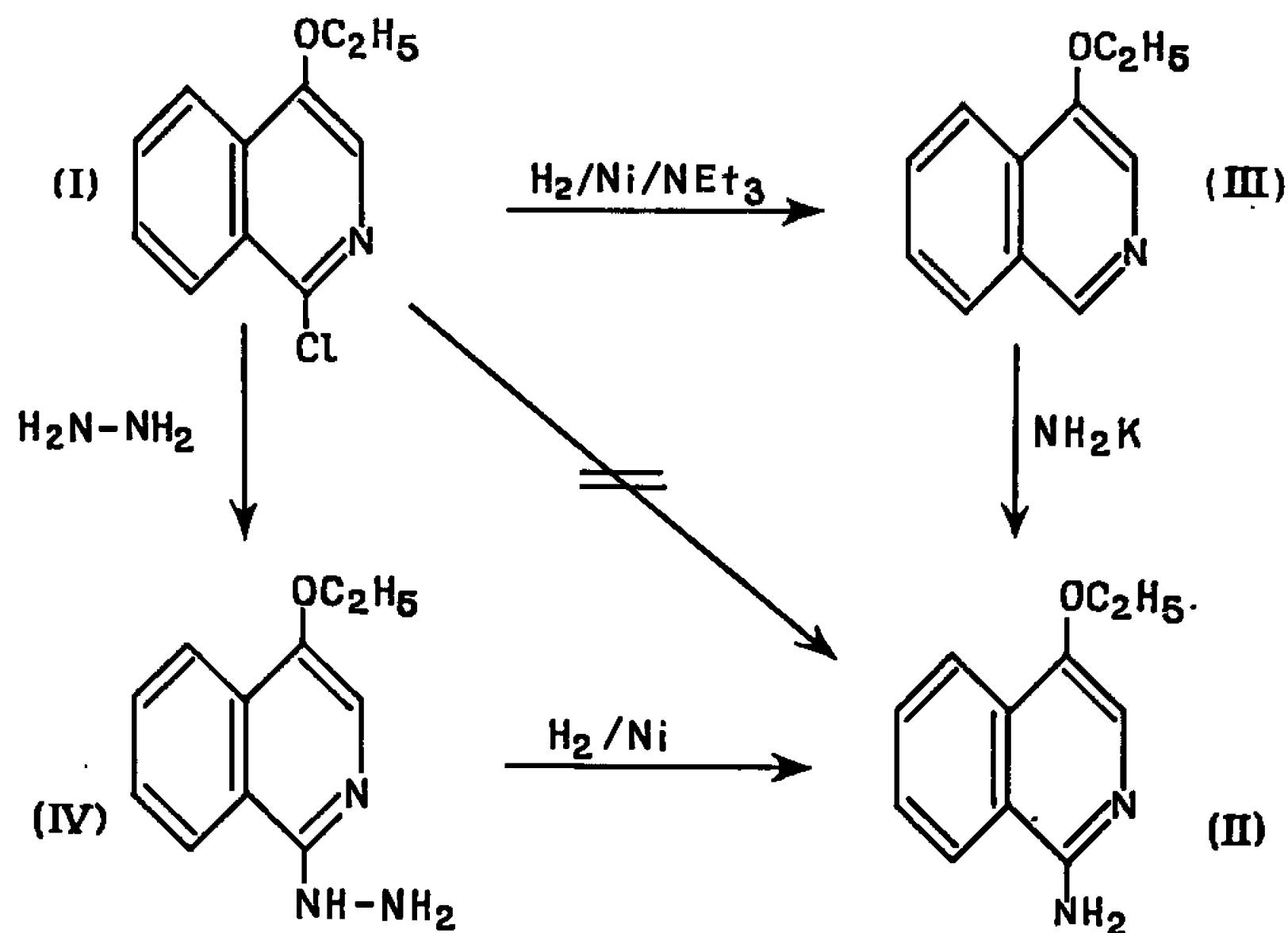
(Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique,  
17, rue Descartes, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Amino-1 hydrazino-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines et dérivés*. Note (\*) de M. MARCEL PESSON et M<sup>me</sup> DENISE RICHER, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L' amino-1 éthoxy-4 isoquinoléine (II) n'a pu être obtenue par action de l'ammoniac sur la chloro-1 éthoxy-4 isoquinoléine (I). L'amination de l'éthoxy-4 isoquinoléine par l'amidure de potassium ne fournit (II) qu'avec un mauvais rendement. L'action de l'hydrate d'hydrazine sur (I) conduit à l'hydrazino-1 éthoxy-4 isoquinoléine dont l'hydrogénolyse constitue la meilleure préparation de (II). Étude de l'action de l'hydrazine et des amines sur quelques chloro-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines.

Nous avons étudié la préparation de quelques amino-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines en raison de leur intérêt éventuel comme matières premières pour l'obtention de substances à actions pharmacodynamiques. Nos premiers essais ont porté sur l' amino-1 éthoxy-4 isoquinoléine (II). La voie la plus simple : action de l'ammoniac sur la chloro-1 éthoxy-4 isoquinoléine (I) a dû être abandonnée; en effet : *a.* en solution alcoolique, même à température élevée (200°), il n'est pas possible d'obtenir (II); *b.* en solution aqueuse, en présence de SO<sub>4</sub>Cu à 120°, le produit principal de la réaction est l'hydroxy-1 éthoxy-4 isoquinoléine, F 160°<sup>(1)</sup> (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, calculé %, C 69,82; H 5,86; N 7,40; trouvé %, C 69,44; H 5,71; N 7,46). De même, l'action de l'amidure de potassium, dans l'ammoniac liquide, sur (I) n'a pas permis d'obtenir (II).



En présence de triéthylamine, la réduction catalytique de (I) (nickel Raney, température ordinaire), fournit l'éthoxy-4 isoquinoléine (III) (Rdt 70 %), É<sub>1</sub> 122° (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO, calculé %, C 76,27; H 6,40; N 8,09; trouvé %, C 76,37; H 6,60; N 7,93). Picrate F 170°. Il est connu que la méthode de Tchichibabine, modifiée selon Bergstrom par l'emploi de

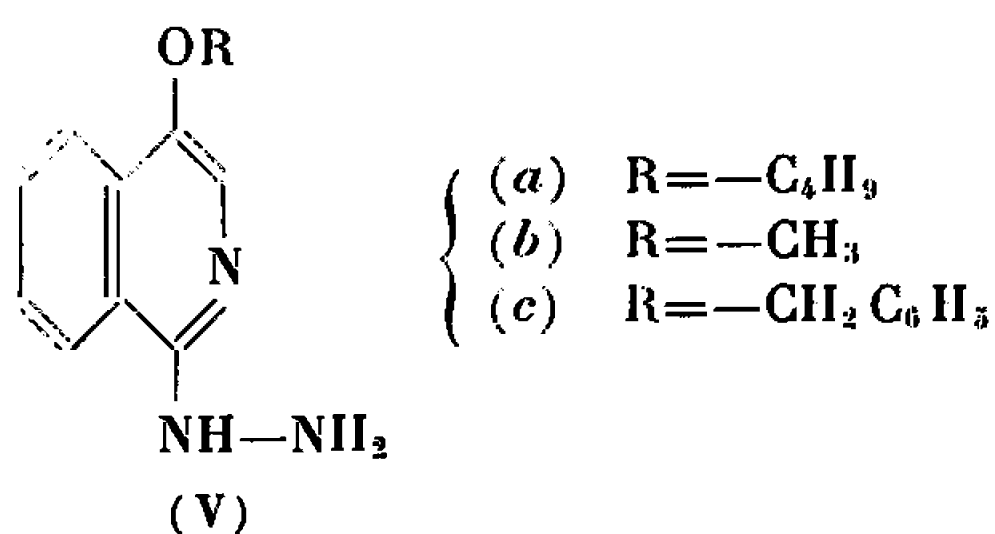


l'amidure de potassium, appliquée à l'isoquinoléine, constitue une bonne méthode de préparation de l'amino-1 isoquinoléine [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)] (Rdt 60 %). Avec (III), cette technique ne permet d'obtenir (II) qu'avec un rendement de l'ordre de 10 % : il est probable que l'effet + E du radical éthoxy s'oppose à l'attaque nucléophile par l'amidure.

Ces difficultés nous ont amenés à envisager l'obtention de (II) par hydrogénolyse de l'hydrazine correspondante (IV), procédé déjà utilisé pour la préparation de certaines amines hétérocycliques (<sup>5</sup>). En solution aqueuse à 95 %, en excès et à reflux, l'hydrate d'hydrazine réagissant sur (I), conduit à l'hydrazino-1 éthoxy-4 isoquinoléine (IV) (Rdt 96 %), F 130° (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O, calculé %, C 65,00; H 6,45; N 20,68; trouvé %, C 65,23; H 6,76; N 20,87); hydrazone de l'aldéhyde benzoïque, F 169° (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O, calculé %, C 74,20; H 5,88; N 14,42; trouvé %, C 74,17; H 5,64; N 14,56).

L'hydrogénolyse de (IV), à pression et température ordinaires, en solution hydroalcoolique, en présence de nickel Raney, fournit (II) avec un rendement de 80 %, F 110° (cyclohexane) (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, calculé %, C 70,18; H 6,43; N 14,88; trouvé %, C 69,98; H 6,39; N 14,80), le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec le produit préparé par la méthode de Tchichibabine.

L'hydrogénolyse des hydrazino-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines paraît donc la voie d'accès la plus intéressante pour l'obtention des amino-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines. Nous avons préparé à partir de la chloro-1 butoxy-4 isoquinoléine, l'hydrazino-1 butoxy-4 isoquinoléine (V<sub>a</sub>), (Rdt 97 %), F 126° (C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O, calculé %, C 67,50; H 7,41; N 18,17; trouvé %, C 76,38; H 7,70; N 17,82) dont l'hydrogénolyse fournit l'amino-1 butoxy-4 isoquinoléine, F 85° (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O, calculé %, C 72,19; H 7,46; N 12,95; trouvé %, C 71,85; H 7,60; N 12,84).

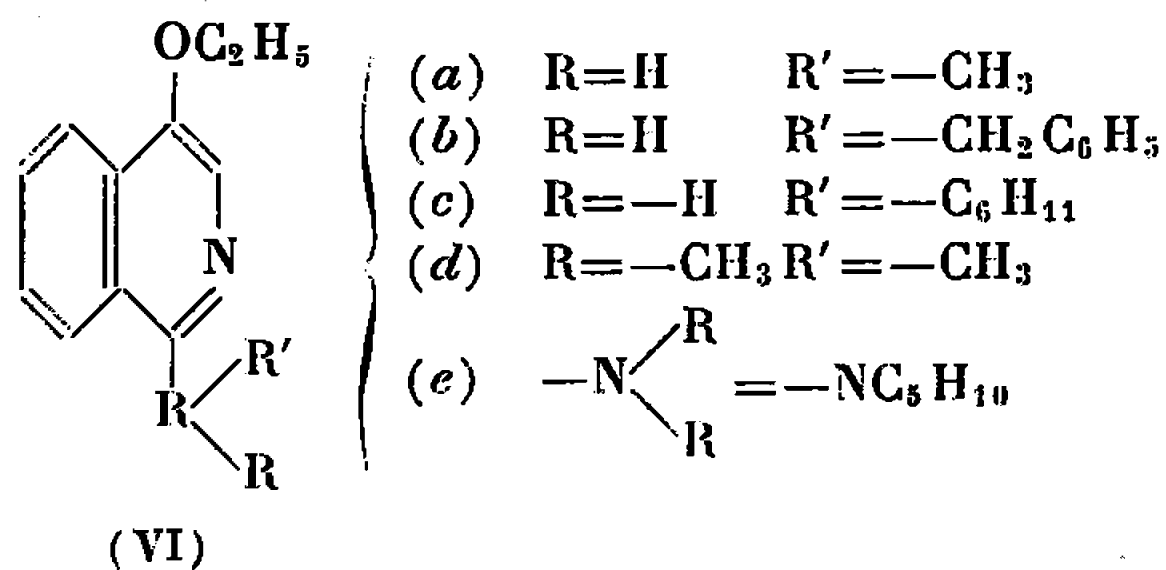


Les hydrazines suivantes ont été également obtenues : hydrazino-1 méthoxy-4 isoquinoléine (V<sub>b</sub>), F 133° (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O, calculé %, C 63,47; H 5,86; N 22,21; trouvé %, C 63,79; H 6,10; N 22,52), hydrazino-1 benzyl-oxy-4 isoquinoléine (V<sub>c</sub>), F 160° (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O, calculé %, C 72,43; H 5,70; N 15,84; trouvé %, C 72,70; H 5,73; N 15,73).

La faible réactivité de la chloro-1 éthoxy-4 isoquinoléine vis-à-vis de l'ammoniac, nous a amenés à étudier l'aminolyse de cette substance par quelques amines primaires et secondaires : à condition d'opérer à tempé-



rature suffisamment élevée (150-200°), il est possible d'obtenir, avec des rendements supérieurs à 50 %, les produits normalement attendus. Les réactions ont été conduites au sein de solvants polaires (méthanol) ou apolaires (toluène), en autoclave.



Les produits suivants ont été obtenus à partir des amines correspondantes : méthylamino-1 éthoxy-4 isoquinoléine (VI a), F 74° (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O, calculé %, C 71,26; H 6,98; N 13,85; trouvé %, C 71,46; H 7,28; N 13,78), benzylamino - 1 éthoxy - 4 isoquinoléine (VI b), F 101° (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O, calculé %, C 77,67; H 6,52; N 10,07; trouvé %, C 77,63; H 6,72; N 9,98), cyclohexylamino-1 éthoxy-4 isoquinoléine (VI c), F 116° (C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, calculé %, C 75,82; H 8,20; N 10,36; trouvé %, C 75,67; H 8,33; N 10,31), diméthylamino-1 éthoxy-4 isoquinoléine (VI d), F 48° (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O, calculé %, C 72,19; H 7,46; N 12,96; trouvé %, C 72,34; H 7,60; N 12,90) et N pentaméthylène amino-1 éthoxy-4 isoquinoléine (VI e), F 62° (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O, calculé %, C 74,96; H 7,86; N 10,93; trouvé %, C 74,78; H 7,85; N 10,78).

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) Les points de fusion sont pris au bloc Kofler.

(<sup>2</sup>) A. E. TCHICHIBABINE et M. P. OPARINA, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 50, 1920, p. 543.

(<sup>3</sup>) F. W. BERGSTROM, *Ann.*, 515, 1934, p. 34.

(<sup>4</sup>) F. W. BERGSTROM, *J. Org. Chem.*, 2, 1938, p. 411.

(<sup>5</sup>) O. NAGASE, M. HIRATA et M. INAKA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 82, 1962, p. 528.

(Laboratoire Roger Bellon,  
159, avenue du Roule, Neuilly, Hauts-de-Seine.)







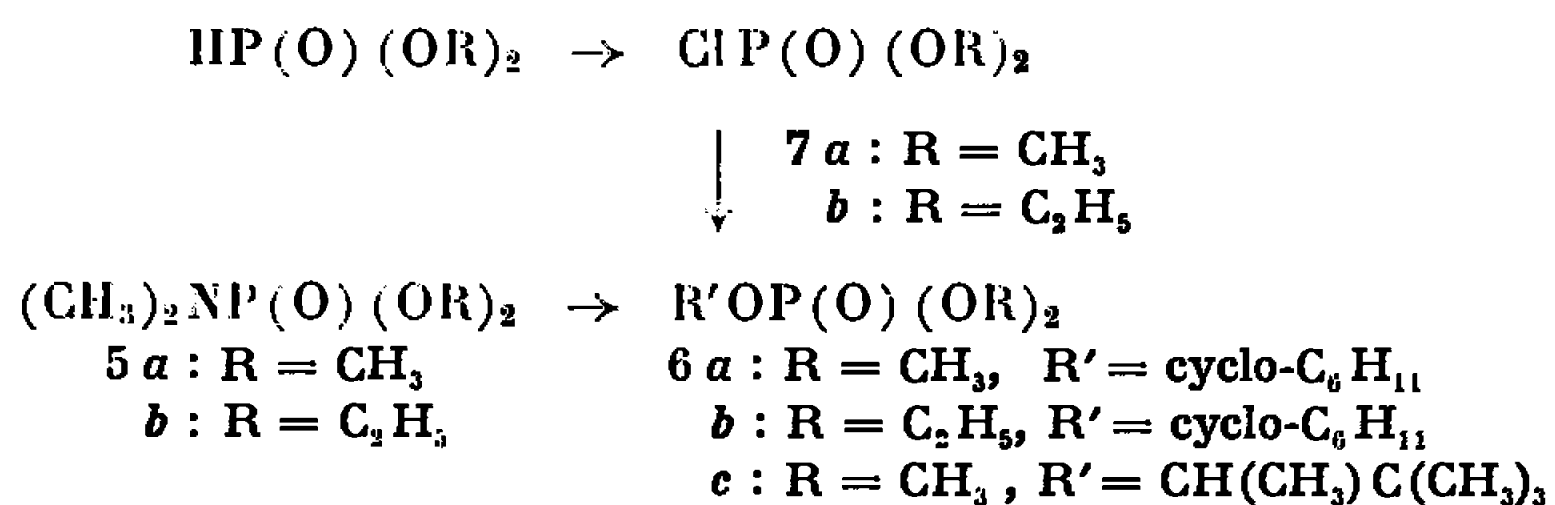
La transestérification des esters 1 et 3 par l'alcool pinacolique en présence de pinacolate de sodium a ensuite été tentée. En opérant à la température de 123°, et en maintenant le contact aussi bien 12 h que 24 h on ne récupère que les produits initiaux. En aucun cas, nous n'avons pu isoler le produit de transestérification.

On vérifie donc que pour les phosphinates, l'attaque d'un groupe  $\text{RO}^\ominus$  sur le phosphore est plus difficile que pour les phosphonates puisqu'elle n'a plus lieu dès que le réactif attaquant est stériquement encombré.

Nous avons ensuite envisagé l'étude de l'alcoololyse d'amidophosphates par le cyclohexanol et l'alcool pinacolique. La littérature donne quelques exemples d'alcoololyse et de phénolyse d'amides phosphorés au cours desquelles les auteurs [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] montrent qu'il y a substitution du groupe amide.

Nous avons traité, par un excès de cyclohexanol 12 h à 158°, le N-diméthylamidophosphate de méthyle 5 *a*,  $\text{É}_{24}$  92°,  $n_D^{20}$  1,4168, qui, en infrarouge, est caractérisé par les absorptions suivantes :  $\text{P}(\text{O})$  1257  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{P}-\text{N}$  692  $\text{cm}^{-1}$ , et les bandes intenses 1310, 1183, 1102, 1065, 1033, 995, 825 et 805  $\text{cm}^{-1}$ . Au cours de la réaction, il se produit un dégagement de diméthylamine et le seul produit qu'on isole, à côté de l'amidophosphate initial (récupéré à 70 %), est le phosphate mixte 6 *a*, Rdt 30 %,  $\text{É}_{22}$  148°,  $n_D^{20}$  1,4422 [litt.  $n_D^{20}$  1,4417 (<sup>4</sup>)] dont le spectre infrarouge met en évidence la perte du groupe amide par l'absence des bandes 1310  $\text{cm}^{-1}$  et  $\text{P}-\text{N}$  à 692  $\text{cm}^{-1}$ .

On note, en outre, que l'absorption du groupe  $\text{P}(\text{O})$  donne lieu à un doublet : 1280-1265  $\text{cm}^{-1}$  et que dans la région des vibrations  $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$  on a deux bandes intenses à 1033 et 1006  $\text{cm}^{-1}$ .



Nous avons identifié le phosphate 6 *a* en le synthétisant à partir du chlorophosphate de diméthyle 7 *a* qu'on traite par le cyclohexanolate de sodium, Rdt 50 %. Le spectre infrarouge de cet échantillon est superposable à celui du phosphate mixte obtenu précédemment.

Nous avons aussi soumis à l'alcoololyse par le cyclohexanol, l'amidophosphate de diéthyle 5 *b*,  $\text{É}_{22}$  99°,  $n_D^{20}$  1,4181; infrarouge :  $\text{P}(\text{O})$  1252  $\text{cm}^{-1}$ . Ce composé se comporte d'une manière absolument identique à son homologue méthylé et ne fournit, comme seul produit, que le phosphate mixte 6 *b*,



$\bar{E}_{22}$  1610,  $n_D^{27}$  1,4367; infrarouge : P(O) doublet à 1275-1257  $\text{cm}^{-1}$ , (P)—O—C 1030 et 1007  $\text{cm}^{-1}$ . Le composé 6 *b* a encore été obtenu par action du cyclohexanolate de sodium sur le dérivé chloré 7 *b*.

Nous avons enfin traité les deux amidophosphates 5 *a* et 5 *b* par l'alcool pinacolique, 12 h puis 24 h à 123°.

L'amidophosphate de méthyle 5 *a*, ne se transforme qu'à 15 % en ester mixte 6 *c*,  $\bar{E}_{22}$  1120,  $n_D^{28}$  1,4151; infrarouge : P(O) doublet à 1281-1266  $\text{cm}^{-1}$ , (P)—O—C 1040, 1006 et 978  $\text{cm}^{-1}$ . Toutes ces caractéristiques sont identiques à celles du produit préparé par réaction du pinacolate de sodium sur le chlorophosphate 7 *a*.

Par contre, l'alcoolyse de l'amidophosphate 5 *b* par l'alcool pinacolique, réalisée dans les mêmes conditions, ne donne aucun résultat; on récupère les composés mis en réaction.

Par conséquent, l'alcoolyse des amidophosphates provoque le remplacement du groupe amide, mais cette réaction lente est sensible aux effets stériques de l'alcool attaquant ce qui est mis en évidence par la différence de réactivité entre le cyclohexanol et l'alcool pinacolique, tous deux alcools secondaires à 6 atomes de carbone mais différemment encombrés.

(\*) Séance du 9 mai 1966.

(<sup>1</sup>) H. CHRISTOL et C. MARTY, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1546.

(<sup>2</sup>) W. C. SMITH et L. F. AUDRIETH, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 265.

(<sup>3</sup>) K. A. PETROV, V. A. KRAVCHENKO, V. P. EVDAKOV et L. I. MIZRAKII, *J. gen. Chem.*, 34, 1964, p. 2608.

(<sup>4</sup>) H. E. BAUMGARTEN et R. A. SETTERQUIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2605.

(École Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses du safranal. Photoxydation de l'ester safranique.* Note (\*) de M<sup>me</sup> MAGHELEINE MOUSSERON-CANET, MM. JEAN-CLAUDE MANI et JEAN-LOUIS OLIVÉ, transmise par M. Max Mousseron.

La réduction de l'ester safranique par  $\text{LiAlH}_4$  suivie d'une oxydation par  $\text{MnO}_2$  conduit au safranal. La bromation de l' $\alpha$ -cyclocitral suivie de déshydrohalogénéation constitue une deuxième synthèse du safranal. La photoxydation sensibilisée de l'ester safranique est réalisée.

Le safranal (V) est obtenu par hydrolyse de la picrococine, principe amer du safran. Sa structure a été confirmée au cours de sa synthèse par déshydrogénation sélénieuse du  $\beta$ -cyclocitral (<sup>1</sup>).

Plus récemment, une synthèse de (V) en de nombreuses étapes a été décrite (<sup>2</sup>).

La bromation du  $\beta$ -cyclocitral par le brome sous l'action de la lumière, le N-bromosuccinimide (NBS) ou le tribromure de phényltriméthylammonium (PTT) donne, après déshydrohalogénéation, un mélange complexe présentant des coefficients d'absorption très variables à  $312 \text{ m}\mu$ , sommet caractéristique du safranal (<sup>3</sup>).

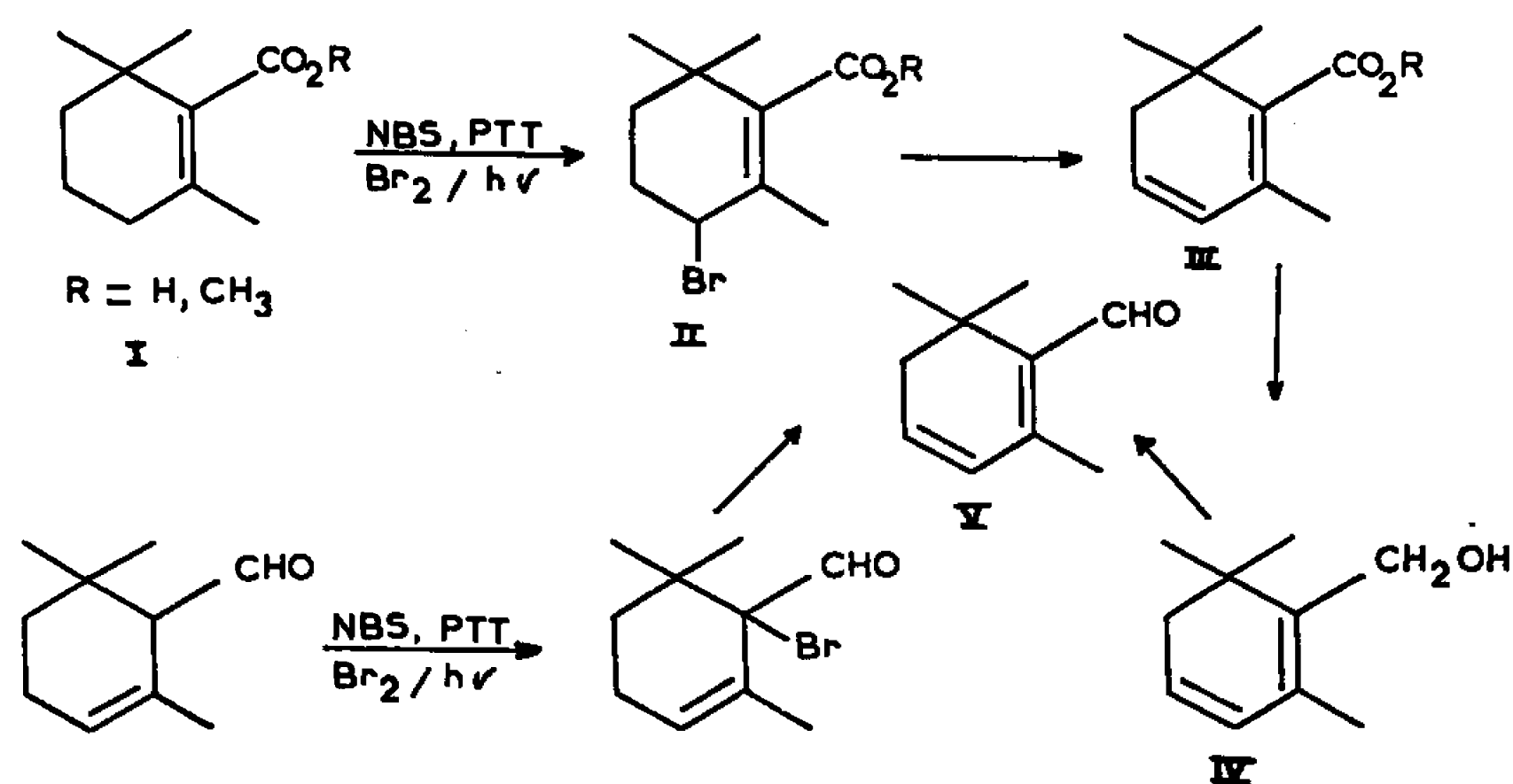


Fig. 1.

Ces mêmes agents de bromation peuvent être employés avec succès sur l'acide  $\beta$ -cyclogéranique (I). Soumis à l'action de l'air, le  $\beta$ -cyclocitral donne naissance à l'acide  $\beta$ -cyclogéranique, F  $93^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}} 205 \text{ m}\mu$ . Sous irradiation par la lumière ultraviolette, l'acide  $\beta$ -cyclogéranique est rapidement transformé par le brome en solution chloroformique en acide (II) bromé en  $\alpha$  de la double liaison, déshydrohalogéné par la diéthylaniline en acide safranique (III), F  $63^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}} 275 \text{ m}\mu$ . Le NBS et le PTT peuvent également être utilisés comme agents de bromation. La même réaction peut être effectuée sur l'ester de l'acide  $\beta$ -cyclogéranique et conduit à



l'ester safranique. L'un et l'autre composé sont réduits par  $\text{LiAlH}_4$  en alcool allylique (IV) correspondant,  $\lambda_{\text{max}}$  267 m $\mu$  finalement oxydé par  $\text{MnO}_2$  sous atmosphère d'azote en safranal  $\lambda_{\text{max}}$  312 m $\mu$ , 2.4-DNP, F 186°,  $\lambda_{\text{max}}$  408 m $\mu$ .

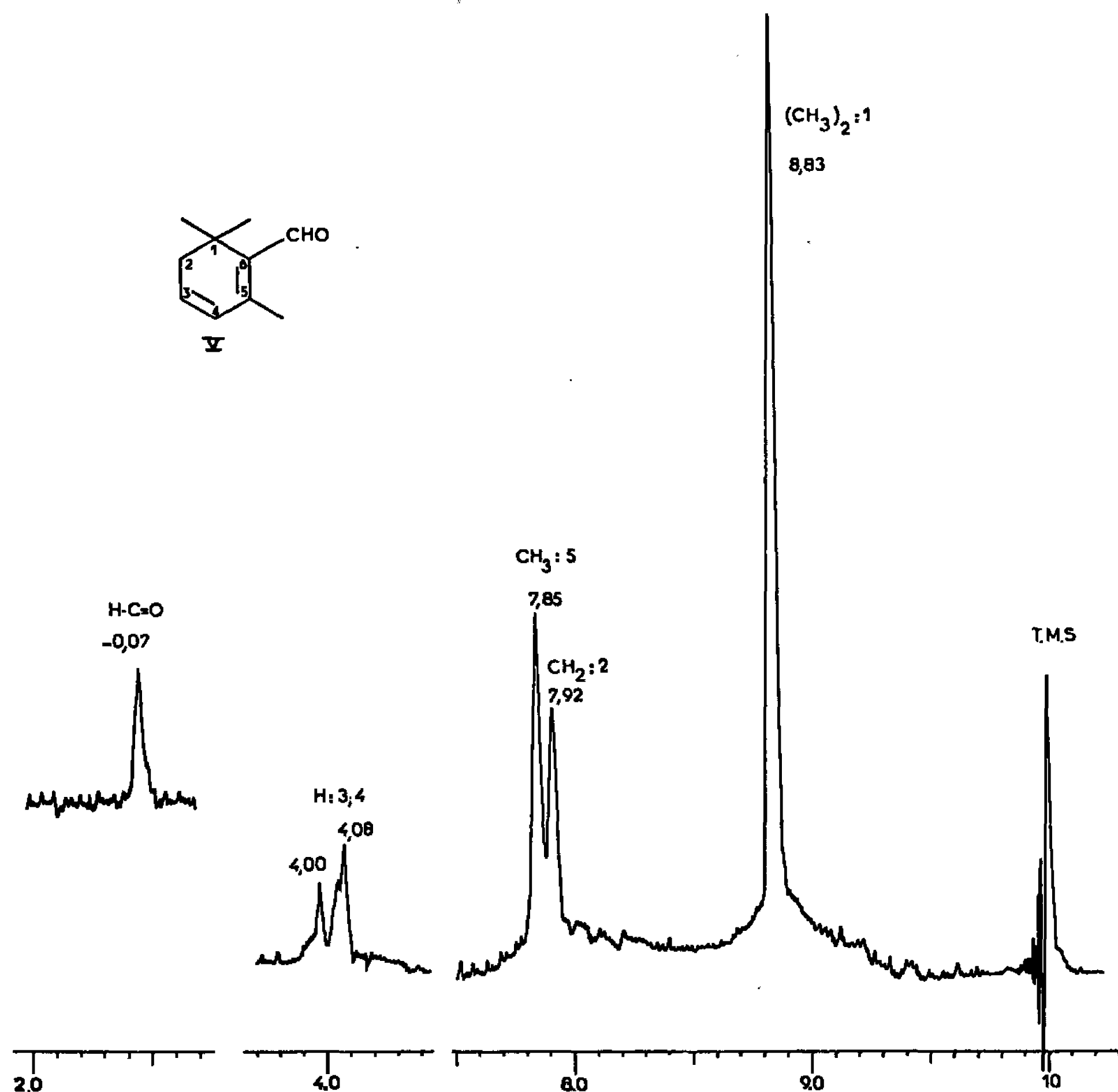


Fig. 2.

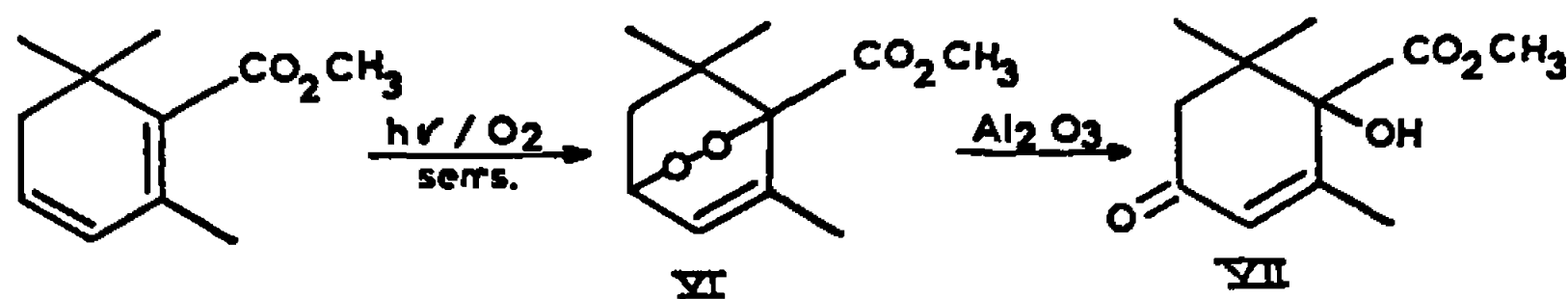


Fig. 3.

L'action du NBS sur l'acide  $\alpha$ -cyclogéranique conduit à un mélange d'acides mono- et dibromés rapidement décarboxylés en dérivés bromés éthyléniques (<sup>4</sup>).

L' $\alpha$ -cyclocitral est très aisément bromé par le PTT en solution dans THF ou par le NBS dans  $\text{CCl}_4$ . La déshydrohalogénéation par la diéthyylaniline conduit, avec un bon rendement, au safranal. La situation du proton en  $\alpha$



du carbonyle et d'une double liaison explique son remplacement aisé par le brome et la déshydrohalogénéation ultérieure suivant un processus allylique (<sup>6</sup>).

Dans le spectre R. M. N. du safranal on relève un signal à 8,83  $\tau$  correspondant aux six protons du gem-diméthyle, un signal à 7,92  $\tau$  correspondant aux deux protons sur C<sub>2</sub>, un signal à 7,85  $\tau$  correspondant aux trois protons du méthyle sur double liaison en 5, puis centré vers 4  $\tau$

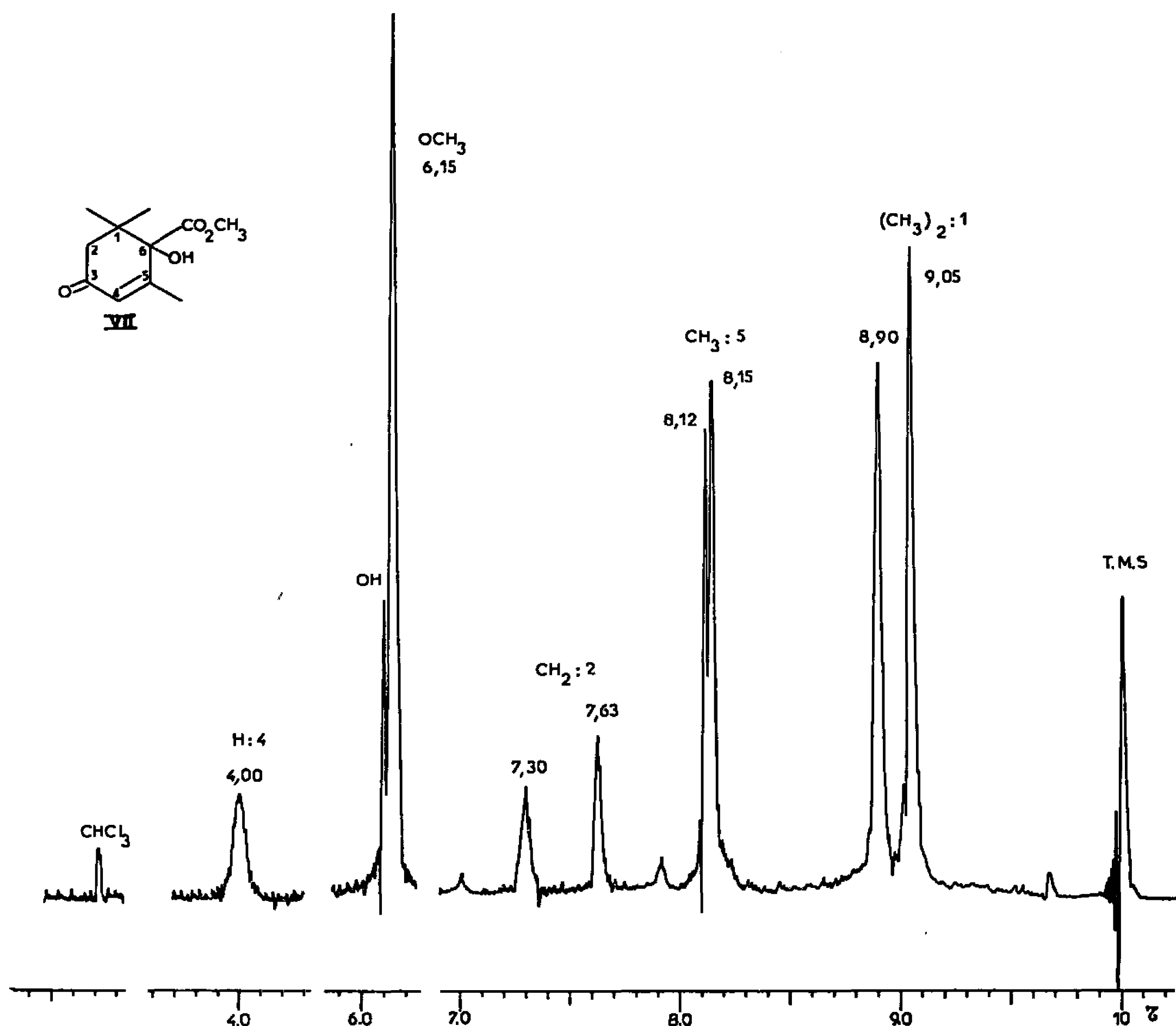


Fig. 4.

un ensemble de signaux attribués aux deux protons en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, enfin, à - 0,07  $\tau$ , le signal du proton aldéhydique.

L'ester safranique (III) en solution méthanolique fixe l'oxygène en présence de rose de bengale et sous l'action de la lumière visible : une solution de 1 g d'ester et de 100 mg de rose de bengale dans 150 ml de méthanol, irradiée par une lampe fluorescente de 20 W et maintenue à 20°, est photoxydée par un courant d'oxygène sec en 12 h environ. Les progrès de la photoxydation peuvent être suivis par la disparition du sommet à 275 m $\mu$ . Divers essais de réarrangement basocatalysé de l'endoperoxyde isolé après évaporation du solvant sous vide et à basse



température, nous ont conduits à adopter le passage de l'endoperoxyde (VI) sur colonne d'alumine basique [(<sup>3</sup>), (<sup>6</sup>)] pour effectuer la transposition en cétone alcool recherchée, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (VII).

Le produit de photoxydation transposé (VII) présente les données spectrales suivantes :

$\lambda_{\text{Max}}$  230 m $\mu$ ,  $\epsilon$  10 000;

$\nu_{\text{OH}}$  3 610-3 510 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=O-ester}}$  1725 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=O-cétone}}$  1670 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C-O}}$  1230 cm<sup>-1</sup>.

Les signaux R. M. N. sont en parfait accord avec la structure envisagée.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) R. KUHN et G. WENDT, *Ber.*, 69, 1936, p. 1549.

(<sup>2</sup>) E. BACHLI et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 1863.

(<sup>3</sup>) P. KARRER et P. OCHSNER, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 2092.

(<sup>4</sup>) YAU-TANG LIN et TUNG-BIN LO, *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 255.

(<sup>5</sup>) E. J. AGNELLO, R. PINSON et G. D. LAUBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4756.

(<sup>6</sup>) M. MOUSSERON-CANET, J. C. MANI, J. P. DALLE et J. L. OLIVÉ, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1397.

(Laboratoire de Photochimie organique associé au C. N. R. S.  
et École Nationale Supérieure de Chimie,  
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'aldéhyde malonique est produit par irradiation  $\gamma$  du galactose au pH 9,5. Modification du phénomène par le borate de sodium (effet de protection par formation de complexes). Note (\*) de M. JEAN MORRE et M<sup>me</sup> SIMONNE MORAZZANI-PELLETIER, présentée par M. Jacques Duclaux.*

Par application de la méthode de Job, le complexe borate-sucre a été identifié. Par irradiation au  $^{60}\text{Co}$ , il a été trouvé que la production d'aldéhyde malonique était une fonction décroissante de la concentration en borate.

Devant la difficulté d'étudier l'effet des rayonnements ionisants sur les aliments qui sont des produits biologiques complexes, nous avons porté nos recherches sur les glucides, protides et lipides et en première analyse sur les oses et les polyholosides. L'étude du galactose fait l'objet de la présente Note.

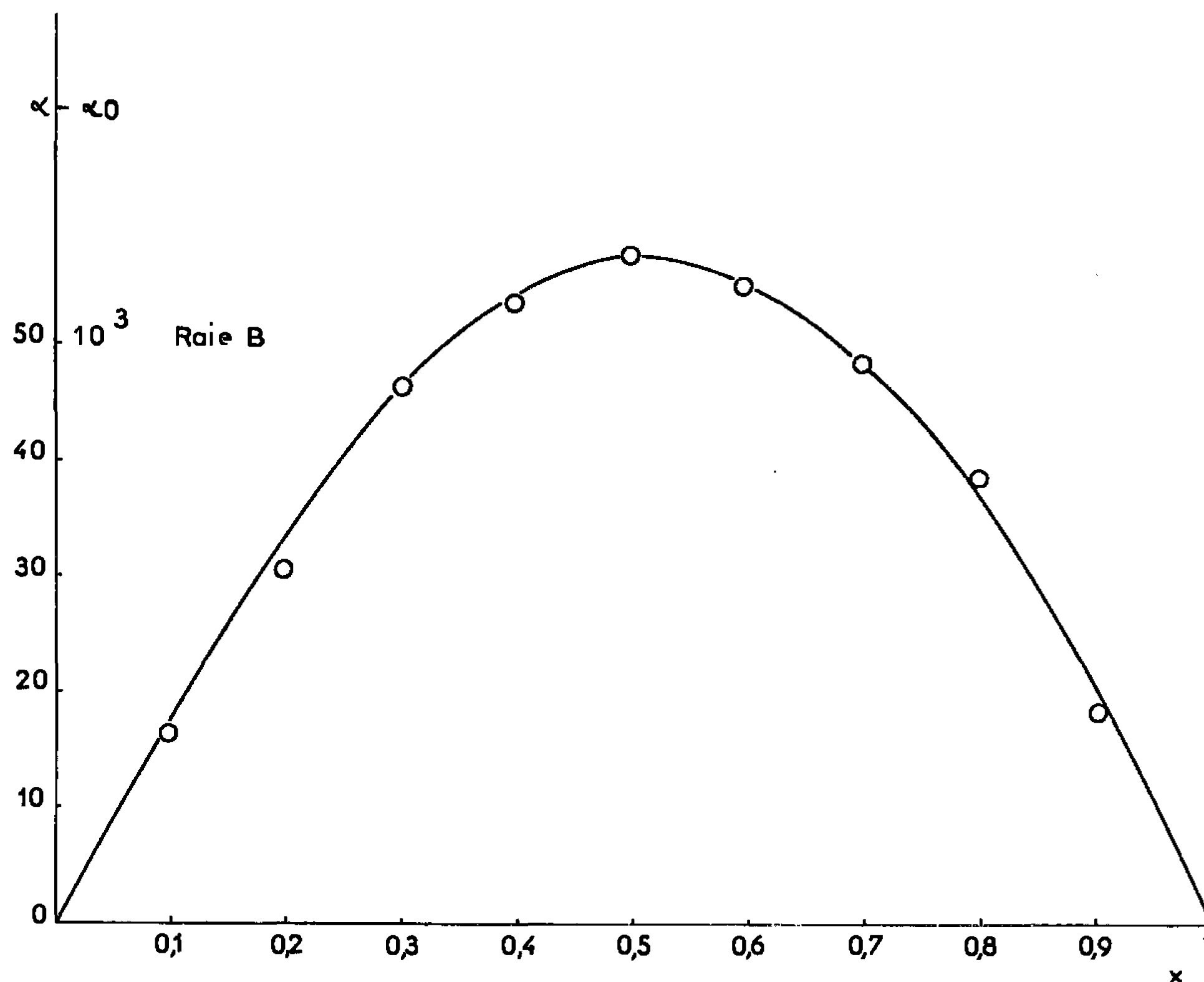


Fig. 1. — Variation du pouvoir rotatoire lié à la concentration du complexe borate-galactose en présence de  $\text{NaHCO}_3$  à pH 9,5.

Pour essayer de mieux comprendre les phénomènes chimiques auxquels l'irradiation donne lieu, nous avons bloqué certaines fonctions des oses par les ions borates avec lesquels ils donnent facilement des complexes (').



L'étude a été faite par polarimétrie et par mesure du pouvoir réducteur, mais principalement par la production de l'aldéhyde malonique. On retrouve ce corps lors de toute irradiation d'un produit biologique. Il est décelé par sa réaction avec l'acide thiobarbiturique (absorption à 535 m $\mu$ ) (<sup>2</sup>). Nous avons mis en évidence en ultraviolet un pic à 268 m $\mu$  dû à sa forme énolique et fait le rapprochement avec le E<sub>268</sub> cité comme caractéristique des jus de fruits irradiés (<sup>3</sup>).

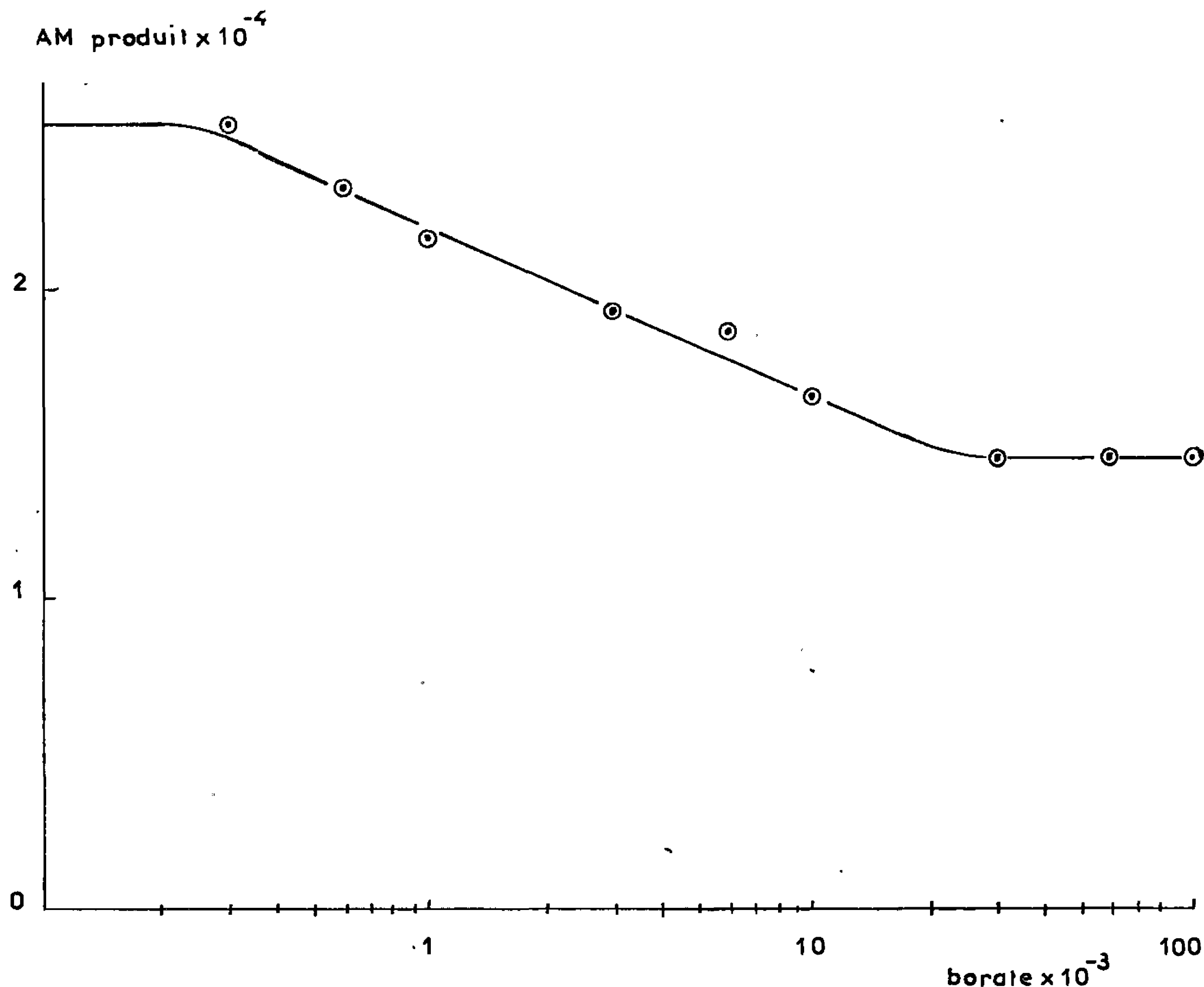


Fig. 2. — Variation lors de l'irradiation de la production d'aldéhyde malonique en fonction de la concentration en borate de soude (galactose 0,01 M, dose d'irradiation 0,5 Mrd).

Pour vérifier nos hypothèses, nous avons produit chimiquement de l'aldéhyde malonique par hydrolyse acide et distillation du 1.1.3.3-tétraéthoxypropane avec blocage par le dihydropyranc de l'alcool éthylique libéré. On effectue le dosage par spectrophotométrie de l'excès de dinitrophénylhydrazine en milieu basique, la dinitrophénylhydrazone de l'aldéhyde malonique ayant été extraite par l'hexane.

Ensuite nous avons étudié le complexe galactose-borate à pH 9,5 dans le NaHCO<sub>3</sub> 0,1 M, dont la formation s'accompagne d'une variation du



pouvoir rotatoire. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés à l'aide d'un polarimètre électronique « Roussel-Jouan ».

Employant la méthode de Job [(<sup>1</sup>), (<sup>5</sup>)] ou des variations continues, nous avons vu que le maximum de la courbe  $|\alpha - \alpha_0| = f(x)$  avait lieu pour  $x = 0,5$ ; ce qui correspond à un complexe 1-1 ( $\alpha$ , pouvoir rotatoire galactose-borate;  $\alpha_0$ , galactose-eau) (*fig. 1*). Le même résultat a été obtenu par la méthode de Moore et Anderson (<sup>6</sup>).

Dans une troisième série d'essais, les solutions réalisées pour l'étude du complexe par la méthode de Job ont été irradiées par le rayonnement  $\gamma$  du radiocobalt à la dose de 0,5 Mrd. Le  $\text{NaHCO}_3$  sert de tampon et maintient constant le pH des solutions qui tendraient à s'acidifier pendant l'irradiation; on assisterait alors à la destruction du complexe.

Par dosage de l'aldéhyde malonique produit lors de l'irradiation, on constate que ce sont les solutions dont la teneur en complexe est maximale qui présentent la valeur  $\Delta - \Delta_0$  la plus faible ( $\Delta$ , absorption après irradiation des solutions galactose-borate;  $\Delta_0$ , des solutions galactose-eau).

Nous avons vérifié que l'aldéhyde malonique en présence de borate, le galactose en présence de  $\text{NaHCO}_3$  ne donnaient pas de complexe.

Dans une dernière série d'expériences, pour deux doses déterminées 0,5 et 3 Mrd, la concentration en galactose restant constante (0,01 M), nous avons fait varier la concentration en borate de sodium de 0 à 0,1 M. La production d'aldéhyde malonique diminue avec la concentration (*fig. 2*).

Nous avons vérifié en faisant l'expérience inverse que la quantité d'aldéhyde malonique formé, croît avec la concentration en galactose (borate : 0,01 M).

Enfin dans un mélange équimoléculaire galactose-borate de soude (0,01 M) et pour des doses croissantes de rayonnement, la production d'aldéhyde malonique à partir du sucre boraté augmente beaucoup moins vite que celle due à l'irradiation du sucre pur. Ces trois faits sont selon nous d'une grande importance.

Cette étude se poursuit par l'étude toxicologique de l'aldéhyde malonique.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) A. CHRÉTIEN, *Nouveau traité de Chimie minérale* de Paul Pascal, VI, Masson, Paris, 1961, p. 215-219.

(<sup>2</sup>) YU. T. C. et RUSSEL O. SINNHUBER, *Food Technology*, 11, 1957, p. 104.

(<sup>3</sup>) A. LAFONTAINE et J. KUPRIANOFF, O. C. D. E., A. E. E. N., Docum. S. E. N./L R. (65) 5.

(<sup>4</sup>) P. JOB, *Ann. Chim.*, (10), 9, 1928, p. 113.

(<sup>5</sup>) M. QUINTIN, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 898.

(<sup>6</sup>) R. L. MOORE et R. C. ANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 167.

(Laboratoire de Radiobiologie du Service vétérinaire de la Seine,  
39, rue de Dantzig, Paris, 15<sup>e</sup>  
et Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences,  
9, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, Paris, 5<sup>e</sup>.)







## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

**CHIMIE PHYSIQUE.** — *Étude magnétique de la liaison (P.O) dans quelques molécules du type O P (X, Y, Z).* Note (\*) de MM. **PAUL PASCAL**, Membre de l'Académie, **DANIEL VOIGT**, M<sup>me</sup> **MARIE-CLAIRE LABARRE** et M. **LOUIS FOURNÈS**.

A l'aide des modules de susceptibilité magnétique de liaison déterminés sur les composés du phosphore tricoordonné P(X, Y, Z) on a calculé la contribution magnétique de la liaison (P.O) dans les molécules O P(X, Y, Z). L'aimantation du doublet du phosphore tricoordonné dans les molécules P(X, Y, Z) étant considérée comme constante, on trouve que la susceptibilité de la liaison (P.O) varie en fonction de la nature des ligands. Pour les différents composés étudiés, on a rapproché cette variation, du caractère de multiplicité tel qu'il a été déterminé par Wagner.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> relative aux composés du phosphore tricoordonné, nous avons déterminé les aimantations des liaisons covalentes (P—C), (P—O), (P—S) et (P—Cl). Si l'on admet que ces modules demeurent utilisables dans le cas des composés du phosphore tétracoordonné, leur connaissance permet de déduire des aimantations des molécules O P (X, Y, Z) que nous avons antérieurement publiées <sup>(2)</sup> la contribution magnétique de la liaison (P.O).

Selon les principes que nous avons retenus pour l'élaboration des systématiques de rotations magnétiques et de susceptibilités diamagnétiques de liaison dans la chimie du phosphore [<sup>(1)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>], l'aimantation de la liaison (P.O) sera représentée par le symbole  $\chi(2\text{P}/5\text{-O}/1)$  pour tenir compte du fait que deux électrons de valence du phosphore sont impliqués dans cette liaison phosphore-oxygène.

Suivant ces mêmes principes, la décomposition en modules de liaison de l'aimantation de la molécule O P (X, Y, Z) s'écrira

$$\chi_M[\text{O P (X, Y, Z)}] = \chi(2\text{P}/5\text{-O}/1) + \chi(\text{P}/5\text{-X}) + \chi(\text{P}/5\text{-Y}) + \chi(\text{P}/5\text{-Z})$$

où  $(\chi\text{P}/5\text{-X})$  représente, lorsque X est par exemple un reste alcoylique R, la somme des contributions d'une part de la liaison (P/5—C/4) et d'autre part du reste R, cette dernière étant évaluée à l'aide de la systématique de Pascal, Gallais et Labarre <sup>(5)</sup>.

Dans le tableau I nous avons donné, pour chaque type de composé, le mode de décomposition de la molécule en liaisons. Dans la dernière colonne figure, exprimé en  $10^{-6}$  U. C. G. S., le module obtenu pour la liaison  $(2\text{P}/5\text{-O}/1)$ .

On remarquera que tous ces modules sont, comme ceux des liaisons  $\sigma$  connus à une constante près <sup>(1)</sup>, ici  $+ 2\chi(e)_P$ . Cette constante n'est autre que la contribution du doublet d'un atome de phosphore tricoordonné.



TABLEAU I.

Formule.	Décomposition de la molécule en liaisons.	R.	[ $\chi(2P/5-O/1)$ $-2\chi(e)_P$ ].	
O P(SR) <sub>3</sub> .....	3(P/5—S/2) + 3(SR) + (2P/5—O/1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—1,3 <sub>5</sub>	
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—2,4 <sub>5</sub>	
		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—3,1 <sub>5</sub>	
		Moyenne...	—2,3 <sub>0</sub>	
O P(OR) <sub>3</sub> .....	3(P/5—O/2) + 3(OR) + (2P/5—O/1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—8,5 <sub>5</sub>	
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—8,7 <sub>5</sub>	
		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—9,7 <sub>5</sub>	
		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—7,8 <sub>5</sub>	
		Moyenne...	—8,7 <sub>3</sub>	
O PR(OR) <sub>2</sub> .....	(P/5—C/4) + 2(P/5—O/2) + (R) + 2(OR) + (2P/5—O/1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—8,2 <sub>5</sub>	
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—8,5 <sub>5</sub>	
		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—7,5 <sub>5</sub>	
		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—8,5 <sub>5</sub>	
		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—8,2 <sub>5</sub>	
O PR <sub>2</sub> (OR).....	2(P/5—C/4) + (P/5—O/2) + 2(R) + (OR) + (2P/5—O/1)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—6,1 <sub>5</sub>	
		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—5,7 <sub>5</sub>	
		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	—6,0 <sub>5</sub>	
		Moyenne...	—6,0 <sub>0</sub>	
O PCl <sub>3</sub> .....	3(P/5—Cl/1) + (2P/5—O/1)	—	—4,0 <sub>0</sub>	
O P(OR)Cl <sub>2</sub> .....	(P/5—O/2) + 2(P/5—Cl/1) + (OR) + (2P/5—O/1)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—6,7 <sub>5</sub>	
		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—7,1 <sub>5</sub>	
		Moyenne...	—6,9 <sub>5</sub>	
O P(OR) <sub>2</sub> Cl.....	2(P/5—O/2) + (P/5—Cl/1) + 2(OR) + (2P/5—O/1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—8,5 <sub>0</sub>	
		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—8,7 <sub>0</sub>	
		Moyenne...	—8,6 <sub>0</sub>	

Dans la mesure où chacune des liaisons (P/5—Cl) de PCl<sub>5</sub> peut être assimilée à l'une des liaisons (P/5—Cl) de PCl<sub>3</sub>, on pourrait déduire la valeur de  $2\chi(e)_P$  en comparant les aimantations moléculaires de PCl<sub>3</sub> et de PCl<sub>5</sub> :

$$\chi_M(\text{PCl}_3) = 3\chi(\text{P/5—Cl}) + 2\chi(e)_P$$

et

$$\chi_M(\text{PCl}_5) = 5\chi(\text{P/5—Cl}).$$

Mais si l'aimantation du trichlorure de phosphore paraît bien connue ( $-63,3 \pm 0,2$ ) [(<sup>1</sup>), (<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)], celle du pentachlorure n'a été déterminée que par Kido (<sup>7</sup>) en solution dans l'alcool éthylique ( $-102$ ). Or, il semble bien, étant donné la polarité de ce solvant, que la molécule de PCl<sub>5</sub> soit alors partiellement dissociée. C'est pourquoi l'aimantation du doublet qu'on pourrait déduire de la comparaison des valeurs ci-dessus, soit

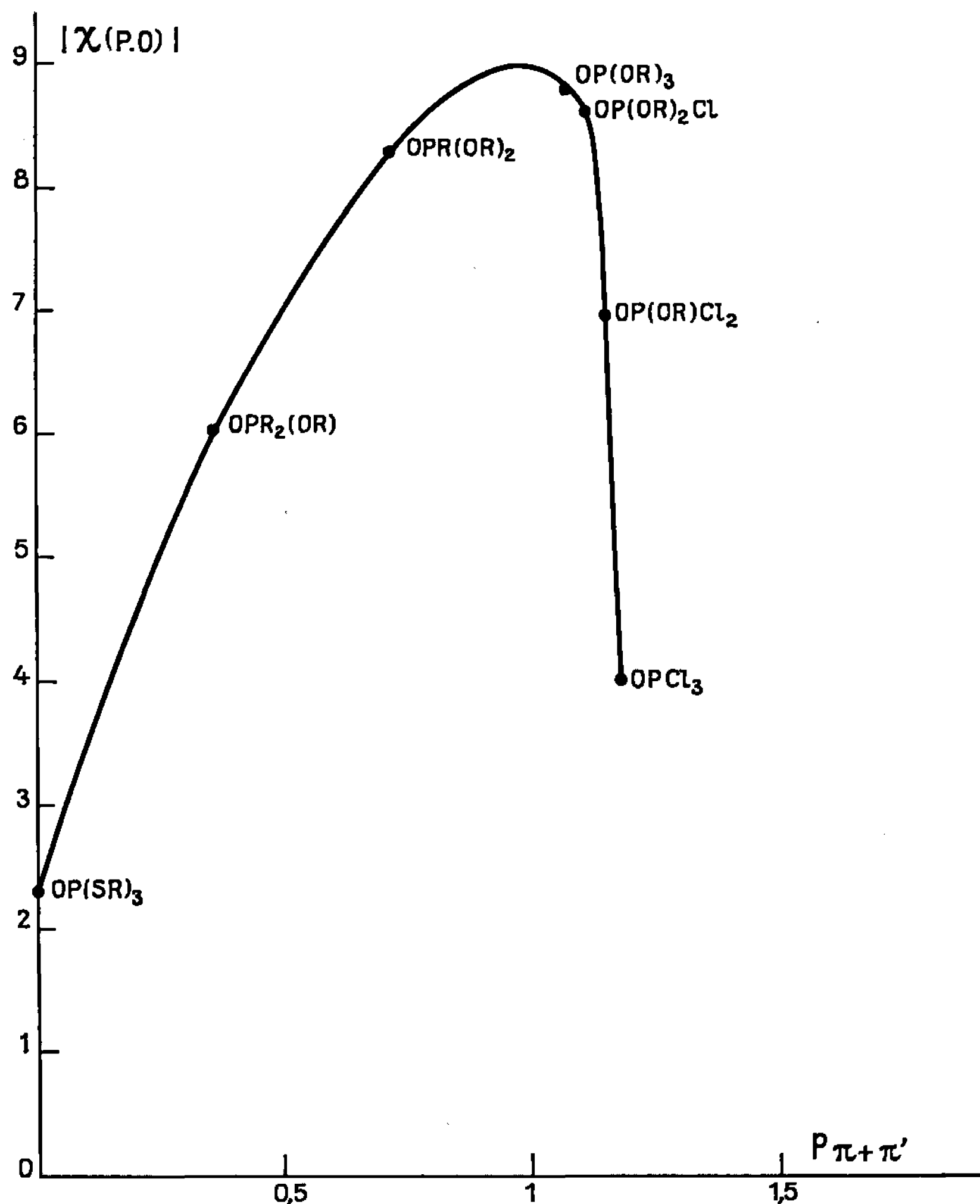
$$2\chi(e)_P \simeq +1 \cdot 10^{-6},$$

ne doit être adoptée qu'avec les plus grandes réserves puisque aussi bien cette contribution serait *paramagnétique*, ce qui est en contradiction avec le fait que les paires libres des éléments des groupes V, VI et VII de la



classification périodique contribuent, d'après Baudet <sup>(8)</sup>, de manière très importante au *diamagnétisme* de l'édifice auquel elles appartiennent.

Quoi qu'il en soit, l'examen du tableau I montre que dans tous les cas la liaison (P.O) a un comportement diamagnétique mais on notera que si  $[\chi(2P/5-O/1)-2\chi(e)_P]$  est relativement constant à l'intérieur d'une même famille de composés, cette grandeur varie de manière significative



avec la nature des ligands fixés par ailleurs au phosphore. Nous avons du reste fait la même observation dans le domaine de l'effet Faraday <sup>[(3), (4)]</sup>.

Dans le tableau II, nous avons rapproché la valeur  $[\chi(2P/5-O/1)-2\chi(e)_P]$  de celle de l'indice de multiplicité ( $p_{\pi+\pi'}$ ) de la liaison (P.O) telle qu'elle

TABLEAU II.

Composé.	$[\chi(2P/5-O/1)-2\chi(e)_P]$ .	$p_{\pi+\pi'}$ .
O P(SR) <sub>3</sub> .....	—2,3 <sub>0</sub>	0
O PR <sub>2</sub> (OR).....	—6,0 <sub>0</sub>	0,360
O PR(OR) <sub>2</sub> .....	—8,2 <sub>3</sub>	0,720
O P(OR) <sub>3</sub> .....	—8,7 <sub>3</sub>	1,079
O P(OR) <sub>2</sub> Cl.....	—8,6 <sub>0</sub>	1,115
O P(OR)Cl <sub>2</sub> .....	—6,9 <sub>3</sub>	1,151
O PCl <sub>3</sub> .....	—4,0 <sub>0</sub>	1,188



a été déterminée par Wagner <sup>(9)</sup> et la figure 1 rend compte de l'allure de leur relation.

On voit que lorsque  $p_{\pi+\pi'}$  varie de zéro à 1, le diamagnétisme de la liaison (P.O) croît notablement alors que dès que  $p_{\pi+\pi'}$  devient supérieur à 1,  $\chi$  (P.O) diminue de manière très sensible.

L'étude magnétooptique [(3), (4)] des molécules O P (X, Y, Z) avait permis de faire une constatation analogue en ce qui concerne la variation de  $\rho$  (P.O) en fonction de  $p_{\pi+\pi'}$ .

L'ensemble des résultats ainsi obtenus fait apparaître une évolution de la liaison (P.O) en fonction des ligands X, Y et Z, évolution qui ne s'explique que si l'on retient pour décrire la liaison (P.O) les hypothèses avancées par Chernik <sup>(10)</sup> et Mortimer <sup>(11)</sup> et développées de manière quantitative par Wagner <sup>(9)</sup> quant à la nature réelle de cette liaison : celle-ci serait une liaison de type donneur-accepteur  $\sigma$  dans le cas des molécules O P R<sub>3</sub> et O P (SR)<sub>3</sub>, R et SR ayant des électronégativités de groupe <sup>(12)</sup> très voisines de celle du phosphore P<sup>+1</sup> dans l'édifice X<sub>3</sub> P<sup>+1</sup> — <sup>-1</sup>O <sup>(13)</sup>. Dès que l'électronégativité  $x_X$  des ligands X liés à P augmente, la liaison (P.O) prendrait progressivement un caractère de triple liaison grâce à l'accroissement du défaut électronique  $\sigma$  de l'atome de phosphore qui entraîne l'apparition simultanée et progressive de deux liaisons de retrocoordination  $\pi$  [possibilité de recouvrement des orbitales 2  $p_x$  et 2  $p_y$  de l'oxygène avec celles, vacantes, 3  $d_{xz}$  et 3  $d_{yz}$  du phosphore <sup>(3)</sup>].

Ainsi à la faible contribution de la liaison donneur-accepteur  $\sigma$  s'ajouterait celle due à l'accroissement de la multiplicité de la liaison (P.O) ( $p < 1$ ) cependant que l'influence des liaisons donneur-accepteur  $\pi$  deviendrait prédominante dès que  $p$  est supérieur à 1.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) P. PASCAL, D. VOIGT, M. C. LABARRE et L. FOURNÈS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1481.

(2) D. VOIGT, M.-C. LABARRE et L. FOURNÈS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1113.

(3) D. VOIGT et M.-C. LABARRE, Communication au *Colloque national du C.N.R.S. sur les composés organo-phosphorés*, Toulouse, septembre 1965 (sous presse).

(4) M.-C. LABARRE, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, avril 1966.

(5) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(6) P. PASCAL, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 57.

(7) K. KIDO, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, 21, 1932, p. 869.

(8) Cf. par exemple : J. BAUDET, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 228.

(9) E. L. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 161.

(10) C. L. CHERNIK et H. A. SKINNER, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1401; C. L. CHERNIK, J. B. PEDLEY et H. A. SKINNER, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1851.

(11) C. T. MORTIMER, *Pure appl. chem.*, 2, 1961, p. 71.

(12) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 761.

(13) F. GALLAIS, P. DE LOTH et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 413.

(Département de Chimie inorganique,  
38, rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'adsorption de l'oxyde de carbone sur la face (110) du nickel.* Note (\*) de M. **DENIS ABEL DEGRAS**, présentée par M. Francis Perrin.

La cinétique d'adsorption de CO sur la face (110) du nickel est contrôlée par un complexe intermédiaire mis expérimentalement en évidence. Dans le cas étudié la relation enthalpie-entropie (compensation) trouvée pour la désorption n'est pas due à une hétérogénéité intrinsèque de l'adsorbant.

Nous avons récemment dénombré trois phases chimisorbées de l'oxyde de carbone sur la face (110) du nickel. Nous les indiquons 2 à 4 par ordre croissant d'énergie de liaison, l'indice 1 étant réservé à une phase physisorbée qui ne sera pas considérée ici, pas plus que la phase 3 qui est une superstructure dérivée de la phase 4 et dont la population reste faible. La méthode utilisée est la désorption thermique pulsée [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] qui donne en même temps que les densités  $n_2, n_3, n_4$  (cm<sup>-2</sup>) des phases de l'adsorbant, les facteurs préexponentiels de la cinétique et les énergies correspondantes. Celles-ci sont respectivement voisines de 0,25, 0,75 et 2 eV.

La densité  $\nu$  (cm<sup>-3</sup>) de la phase gazeuse, constituée exclusivement par l'oxyde de carbone, est maintenue constante pendant l'adsorption. La valeur de  $\nu$  est comprise entre  $5 \cdot 10^7$  et  $2 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-3</sup> selon les cycles d'expérience.

Pour  $\nu = 6 \cdot 10^9$  cm<sup>-3</sup> par exemple, le tableau I donne l'évolution de  $n_2$  et  $n_4$  en fonction du temps. Le tableau II se rapporte au coefficient de capture apparent  $s_4$  de CO sur Ni (110) à partir de la phase gazeuse et en fonction du taux de couverture  $\theta$  de la surface. Par définition  $\theta = n_4/n_{4\max}$ .

TABLEAU I.

$10^{-3}t$ (s).....	1	2	5	7	10	20	50	70	100	500
$10^{-13}n_2$ (cm <sup>-2</sup> ).....	0	0,62	2,5	2,9	2,8	2	1	0,5	0	0
$10^{-14}n_4$ (cm <sup>-2</sup> ).....	0,22	0,62	1,8	2,3	2,8	3,9	5	5,3	5,4	5,5

TABLEAU II.

$100\theta$ .....	2	5	10	15	20	25	40	50	80	100
$10^4s_4$ .....	3	4,5	5,2	5,3	5,2	5,1	3,5	2,5	1	0

D'autre part, si l'on maintient la température du nickel à 450°K, à la même densité  $\nu = 6 \cdot 10^9$  cm<sup>-3</sup> de CO, on empêche la formation de la phase 2. Mais on constate alors, pour la phase 4 dont la désorption n'est appréciable qu'au-dessus de 800°K, que la valeur de  $n_4$  est seulement  $4 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> après  $6 \cdot 10^4$  s. Cela correspond à un coefficient de capture apparent de CO de  $9 \cdot 10^{-6}$  ( $s_4$ ) ou, en termes de section efficace, à  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup> environ.

Nous interprétons l'ensemble des mesures — dont on ne rapporte ici que l'essentiel — de la manière suivante.

L'adsorption de CO sur Ni (110) jusqu'à l'énergie maximale de liaison et au moins à partir de  $\theta = 3 \cdot 10^{-2}$  implique un complexe intermédiaire



(phase 2) à la température ambiante. Ce complexe contrôle la -vitesse d'adsorption apparente de la phase 4.

La valeur maximale de  $n_4$  et le nombre d'atomes de nickel disponibles sur la face (110) sont compatibles avec un modèle de liaison où CO interagit avec deux atomes superficiels [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)].

La disparition progressive et totale de la phase 2 établit l'équivalence de ces atomes (absence d'hétérogénéité). Il n'est donc point besoin, du point de vue énergétique de postuler la mobilité des molécules adsorbées pour la transition de 2 en 4.

Comme nous trouvons par ailleurs une relation enthalpie-entropie entre les phases adsorbées (« température isocinétique » égale à 1200°K), l'interprétation de cette loi de compensation (<sup>5</sup>) ne dérive pas d'une distribution géométrique de « sites » localisés, mais plutôt d'une distribution temporelle d'états de ces phases.

Enfin l'apparition de la phase 2 seulement après que  $\theta$  soit égal à quelques  $10^{-2}$  suggère un couplage des premiers atomes de nickel occupés avec leurs plus proches voisins. Compte tenu du rôle de cette phase dans la cinétique d'adsorption, il devrait en résulter un accroissement du coefficient de capture  $s_4$  au stade initial de l'adsorption lorsqu'on diminue la densité  $\nu$  en phase gazeuse. Pour  $\nu$  égal à  $1,6 \cdot 10^{11}$  et  $6 \cdot 10^9$   $\text{cm}^{-3}$  par exemple on trouve expérimentalement en effet  $s_4$  égal à  $7 \cdot 10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-4}$  respectivement quand  $\theta = 2 \cdot 10^{-2}$ .

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) D. A. DEGRAS, A. SCHRAM, B. LUX et L. A. PETERMANN, 1961, *Transactions of the VIIIth AVS Symp. and IInd Inter. Vacuum Congress*, Pergamon Press, 1962, p. 177-185.

(<sup>2</sup>) D. A. DEGRAS, *Trans. of the IIIrd Intern. Vac. Congress*, Pergamon Press, 1966 (sous presse).

(<sup>3</sup>) I. E. DEN BESSEN, P. G. FOX et P. W. SELWOOD, *Phys. Chem.*, 66, n° 3, 1962, p. 450-453.

(<sup>4</sup>) HAYWARD et TRAPNELL, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.

(<sup>5</sup>) F. H. CONSTABLE, *Proc. Roy. Soc. London*, (A), 108, 1925, p. 355-378.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay,  
Services de Physique appliquée, B. P. n° 2, 91-Gif-sur-Yvette.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conformation des esters thioniques*. Note (\*) de MM. HENRI LUMBROSO et PIERRE REYNAUD, présentée par M. Paul Pascal.

Un examen des valeurs des moments électriques des thioesters de O-éthyle aliphatiques et aromatiques  $R(\text{ou Ar})-\text{C}(=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$  indique que le groupement  $\text{C}(=\text{S})\text{OCH}_2$  qu'ils renferment possède la conformation *s-cis*. Les facteurs expliquant que les esters et les thioesters de O-alkyle ont la conformation *s-cis* sont analysés brièvement.

Afin de préciser la conformation du groupement thionester  $\text{C}(=\text{S})\text{OC}'$  dans les esters thioniques nous avons déterminé à  $25^\circ$  les moments électriques du thionacétate, du thionbutyrate, du thionphénylacétate et du paraméthoxythionbenzoate de O-éthyle, composés récemment préparés par Reynaud et Moreau <sup>(1)</sup>. Les résultats obtenus, exprimés en unités debye ( $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ u. é. s. C. G. S.}$ ), ont été rassemblés dans le tableau I où nous avons également inséré, pour les besoins de la comparaison, les valeurs des moments électriques des esters correspondants [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

TABLEAU I.

$R(\text{ou Ar})-\text{C}(=\text{X})\text{OC}_2\text{H}_5$ .	$\text{X} = \text{O}$ .	$\text{X} = \text{S}$ .
$\text{R} = \text{Me} \dots\dots\dots$	1,84 (b)	2,19 (b)
$\text{R} = \text{Me} \dots\dots\dots$	1,84 (t)	2,21 (t)
$\text{R} = \text{Pr} \dots\dots\dots$	—	2,21 (b)
$\text{R} = \text{PhCH}_2 \dots\dots\dots$	1,82 (x)	2,27 (b)
$\text{Ar} = \text{Ph} \dots\dots\dots$	1,85 (b)	2,24 (b)
$\text{Ar} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4 \dots\dots\dots$	2,62 (b)	2,82 (b)

(b), En solution benzénique; (t), En solution chlorocarbonique;  
(x), Au sein d'un solvant non spécifié.

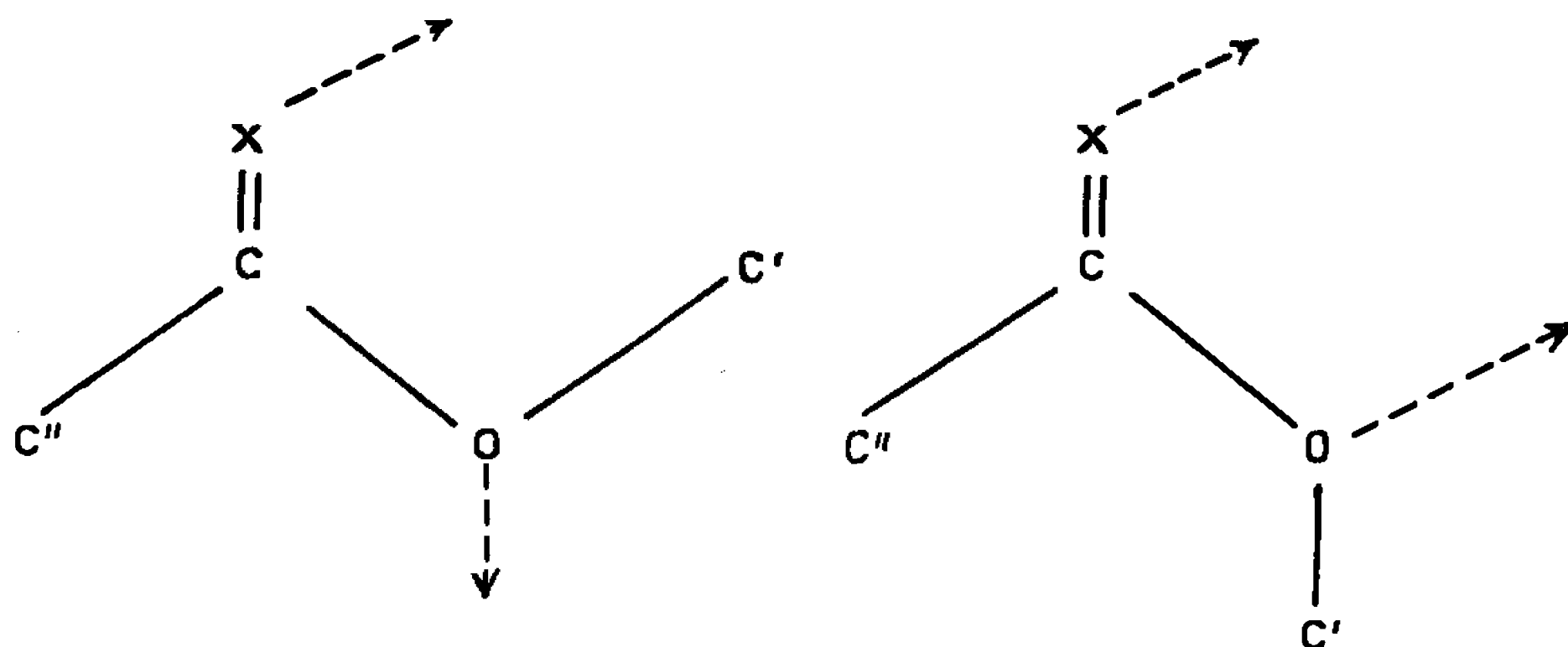
1. Le radical ester  $\text{C}(=\text{O})\text{OC}'$ , dans les esters  $(\text{R} \text{ ou } \text{Ar}) \text{CO}_2\text{CH}_3$ , possède une conformation à peu près plane *s-cis* (<sup>3</sup>); l'angle  $\varphi$  entre les plans  $\text{C}'\text{OC}$  et  $\text{OCO}$  ne dépasserait guère  $25\text{-}30^\circ$ . Les formiates de méthyle (<sup>4</sup>) et de vinyle (<sup>5</sup>) ont également une conformation *s-cis*, en ce qui concerne la position du carbone  $\text{C}'$  et de l'oxygène carbonyle (*figure*).

Dans les calculs de moments on a supposé, le carbone central C étant trigonal,  $\text{C}''\text{CO} = 120^\circ$ ; pour l'angle de l'oxygène  $\text{COC}'$  on a admis une valeur de  $112^\circ$  (<sup>4</sup>), égale à celle observée pour l'oxyde de méthyle (<sup>6</sup>). Les cétones ayant un moment de 2,8 D et les éthers des moments compris entre 1,2 et 1,3 D (1,25 D, pour l'oxyde de méthyle) (<sup>2</sup>), on calcule pour valeurs des moments  $\sigma$  des formes *s-cis* et *s-trans* (pour  $\varphi$  supposé nul) des esters aliphatiques :  $\text{M}(c) = 1,55 \text{ D}$  et  $\text{M}(t) = 3,55 \text{ D}$ . La différence vectorielle entre le moment expérimental (1,85 D) des esters aliphatiques et leur moment  $\text{M}(c)$  peut être attribuée au moment mésomère (0,4 D) du radical  $\text{OCO}$ , résultant de ce que celui-ci est un hybride de résonance



entre les schémas  $O-C=X$  et  $\bar{O}=C-\bar{X}$  ( $X=O$ ). En ajoutant ce moment mésomère,  $m$ , à  $M(t)$  on prévoit pour le moment de la forme *s-trans* des esters une valeur de 3,8 D qui, comme on pouvait s'y attendre, est voisine de celle des moments des lactones  $(CH_2)_n[C_0^{CO}]$ , lesquelles, si  $n$  ne dépasse pas 8, possèdent la conformation *s-trans* imposée par la fermeture du cycle et un moment de 4,1 à 4,2 D (<sup>7</sup>).

Un calcul *a priori* des moments  $\sigma$ ,  $M'(c)$  et  $M'(t)$ , des conformations (supposées planes) des esters thioniques est plus difficile. En effet, si les cétones  $RCH_2COR'$  sont pratiquement sous la forme céto, il n'en est pas de même des thiocétone correspondantes qui sont fortement énolisées (<sup>8</sup>). Pour cette raison nous avons déduit le moment de la liaison  $C=S$  de celui d'une thione aliphatique non susceptible d'énolisation, la thionfenchone.



Conformations planes *s-cis* ( $\varphi = 0^\circ$ ) et *s-trans* ( $\varphi = 180^\circ$ )  
des groupements ester et thioester (de O-alkyle) ( $X = O$  ou S).  
(Les flèches indiquent les directions des orbitales  
occupées par *certaines* des paires libres des hétéroatomes X et O.)

En solution benzénique les moments de la fenchone et de la thionfenchone ont les valeurs respectives : 2,96 et 2,59 D (<sup>9</sup>). Entre les moments de la thionfenchone et de la thioacétone (sous sa forme céto) il existe certainement la même différence (0,2 D) qu'entre les moments de la fenchone et de l'acétone. Nous avons donc admis pour valeur du moment de la thioacétone (céto) la valeur 2,4 D. Combinant ce vecteur avec celui d'un éther-oxyde on calcule les valeurs  $M'(c) = 1,2$  D et  $M'(t) = 3,2$  D des moments  $\sigma$  des formes *s-cis* et *s-trans* des thioesters de O-éthyle aliphatiques. Ajoutant à ceux-ci, comme on *doit* le faire, le moment mésomère  $m'$  du radical  $O-C=S$ , on prévoit pour les moments des deux formes considérées des valeurs *supérieures* à 1,2 et 3,2 D. Le moment des thioesters de O-éthyle étant de 2,2 D, ces molécules possèdent certainement la conformation *s-cis* et un moment mésomère de 1,15 D dont la valeur doit être tenue pour plausible si l'on considère qu'entre les moments mésomères (2,0 et 0,8 D) des méthyl-N thioacétamide et méthyl-N acétamide il existe une différence de 1,2 D [(<sup>10</sup>), (<sup>11</sup>)]. Des raisons d'ordre théo-



rique laissent d'ailleurs prévoir que le moment mésomère  $m'$  du radical  $O-C=S$  doit être beaucoup plus grand que celui,  $m$ , du groupe  $O-C=O$  <sup>(12)</sup>.

2. Les moments des esters et des thioesters aliphatiques sont, respectivement, très voisins de ceux des benzoate et thiobenzoate de O-éthyle (tableau I) en dépit de ce que, dans ces derniers, il existe sans doute une composante supplémentaire : le moment mésomère du groupe  $Ph-C=X$ . On peut penser que ce dernier est considérablement réduit par un effet de compétition, les effets mésomère  $+M$  dans le radical  $O-C=X$  et  $-M$  au sein du groupe  $Ph-C=X$  chargeant tous deux négativement l'hétéroatome  $X$ ;  $m(Ph-C=X)$  serait plus réduit que  $m(O-C=X)$ , les énergies de résonance de ces groupes étant de 5 kcal/mole <sup>(13)</sup> et 24,3 kcal/mole <sup>(14)</sup>, respectivement. Il est bien évident que le faible écart entre les moments des thioesters aliphatiques et du thiobenzoate de O-éthyle indique que ce dernier, comme ces premiers, possède la conformation *s-cis*.

3. Les formiate, acétate et benzoate de méthyle <sup>(3)</sup>, les thiocétate, thiopropionate, thiophénylacétate et thiobenzoate de O-éthyle d'après la présente Note possèdent tous des conformations *s-cis* sensiblement planes. En cas de coplanéité des liaisons  $C'-O$  et  $C=X$  l'énergie de résonance [qui atteint 24,3 kcal/mole pour l'acétate de méthyle <sup>(14)</sup>] du radical  $O-C=X$  a son ampleur maximale.

Les esters possèdent exclusivement la conformation *s-cis*, l'écart entre les énergies des conformères *s-cis* et *s-trans* dépassant, pour le formiate de méthyle, 2,7 kcal/mole <sup>(4)</sup>. Nous avons admis qu'il en est de même pour les thionesters pour la raison que les facteurs énergétiques qui stabilisent plus la forme *s-cis* que la forme *s-trans* sont aussi importants pour ceux-ci que pour ceux-là.

Dans les formes *s-trans* des esters et des thionesters il existe sans doute une répulsion entre les groupes  $C'H_2$  et  $C''H_2$  (entre  $C'H_2$  et  $H$  dans le cas de  $HCO_2Me$  *s-trans*), les distances  $C' \dots C''$  et  $C' \dots H$  étant inférieures de 1,5 et de 0,8 Å aux distances que requiert le contact de Van der Waals <sup>(14)</sup>.

De plus, il est permis de penser que, entre les moments d'une des paires libres de  $X$  [de valeurs 3,0 et 5,4 D, suivant que  $X=O$  ou  $S$  <sup>(15)</sup>] et de la paire libre de  $O$  (éther) localisée, sans doute hybridée  $sp^3$  comme l'est l'hétéroatome  $X$ , il existe une très forte répulsion quand elles sont disposées comme dans la conformation *s-trans*. Une disposition plus propice de ces orbitales se trouve dans la conformation *s-cis* (*fig.*) <sup>(16)</sup>. Ce facteur serait suffisamment grand pour conférer aux esters et aux thionesters la conformation *s-cis* <sup>(17)</sup>.

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(1) P. REYNAUD et R. C. MOREAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2999; P. REYNAUD, Recherches inédites.



(2) Voir A. L. McCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co, San Francisco et Londres, 1963.

(3) R. J. W. LE FÈVRE et Mrs A. SUNDARAM, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3904.

(4) R. F. CURL Jr, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1529; T. MIYAZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 691.

(5) V. M. RAO et R. F. CURL Jr, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3688.

(6) U. BLUKIS, P. H. KASAI et R. J. MYERS, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1753.

(7) R. HUISGEN et H. OTT, cités par R. HUISGEN, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 341.

(8) Voir R. MAYER, J. MORGENSTERN et J. FABIAN, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 157.

(9) H. LUMBROSO, « Second Organic Sulfur Symposium », Groningue, Pays-Bas (9-12 mai 1966); notre valeur pour le moment de la thionfenchone est en accord avec celle (2,54 D) trouvée par A. LÜTTRINGHAUS, R. MECKE et J. GROHMANN, *Elektronentheorie der Homöopolaren Bindung (Hauptjahrestag. chem. Ges. Deut. Demokratik. Rep.*, 1955, p. 152), travail non cité dans la référence (2). Voir en outre : H. LUMBROSO et CL. ANDRIEU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966 (sous presse).

(10) A. LÜTTRINGHAUS et J. GROHMANN, *Z. Naturforsch.*, 10 b, 1955, p. 365.

(11) H. LUMBROSO et M<sup>me</sup> J. BARASSIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3190.

(12) M. J. JANSSEN et J. SANDSTRÖM, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2339.

(13) H. G. SILVER et J. L. WOOD, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 5.

(14) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1948.

(15) J. H. GIBBS, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.

(16) Cf. N. L. OWEN et N. SHEPPARD, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 264.

(17) L'interaction entre la paire libre localisée de O (éther) et la paire libre de X non représentée sur la figure, plus *répulsive* dans le modèle *s-cis* que dans le modèle *s-trans*, serait fortement réduite par l'effet d'écran produit par l'hétéroatome X. [Si l'on ignorait cet effet, l'interaction globale entre la paire libre localisée de O (éther) et les *deux* paires libres de X serait plus *répulsive* dans le modèle *s-cis* que dans le modèle *s-trans*.]

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,  
et Laboratoire de Pharmacie chimique,  
Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6<sup>e</sup>.)

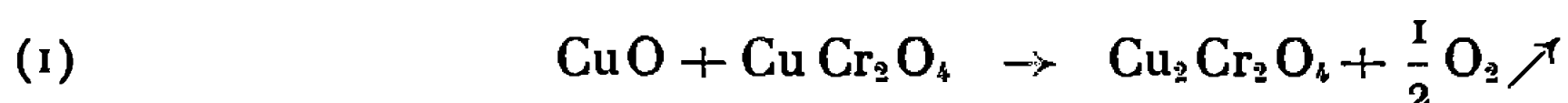


CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde cuivrique dans certains chlorures et fluorures alcalins fondus.* Note (\*) de MM. **PIERRE MERGAULT** et **PHILIPPE BRUA**, présentée par M. Paul Pascal.

KCl, NaCl, KF, NaF fondus ont été employés comme solvants au voisinage de leurs points de fusion, soit, respectivement, 780, 800, 880 et 1000°C. CuO n'est que très peu soluble dans ces solvants et s'y trouve partiellement réduit en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la réduction étant de plus en plus importante quand on passe de NaCl (où  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'a pas été décelé) à NaF puis KCl et enfin KF (dans ce dernier solvant, la réduction va jusqu'à Cu) : c'est donc le milieu qui a le plus d'influence sur cette réduction (peut-être due au graphite des creusets employés) et non la température. Ajouté à une solution de  $\text{CrF}_3$  dans un de ces solvants, CuO ne réagit que partiellement avec  $\text{CrF}_3$  en donnant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ . De plus, dans KF, il y a formation de chromate de potassium et peut-être de  $\text{K}_3\text{CrF}_6$ .

Tous les solvants, ainsi que l'oxyde cuivrique employés, sont de qualité R. P. Prolabo; le fluorure de chrome trivalent est celui qui a déjà été décrit <sup>(1)</sup> et fourni par les établissements Serlabo. Le radiogramme de poudre de l'oxyde cuivrique (méthode Debye-Scherrer) présente quelques raies supplémentaires par rapport à celles qui sont répertoriées <sup>(2)</sup>.

1. D'après Kittel <sup>(3)</sup>, on a chauffé un mélange de chlorure cuivrique et de bichromate de potassium et l'on a obtenu le chromite cuivrique  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  avec du sesquioxyde de chrome; on a chauffé aussi un mélange d'oxyde cuivrique et de sesquioxyde de chrome et l'on a obtenu un mélange des deux chromites cuivreux et cuivrique avec du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'ayant pas réagi, la présence de  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  pouvant s'expliquer par la réaction proposée par Stroupe <sup>(4)</sup> :

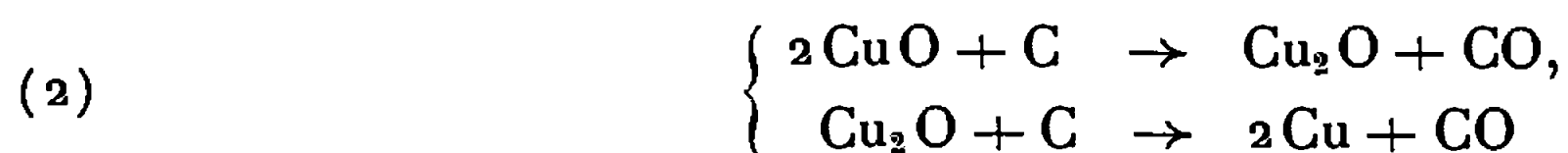


Nous avons ainsi établi les clichés de référence des chromites de cuivre.

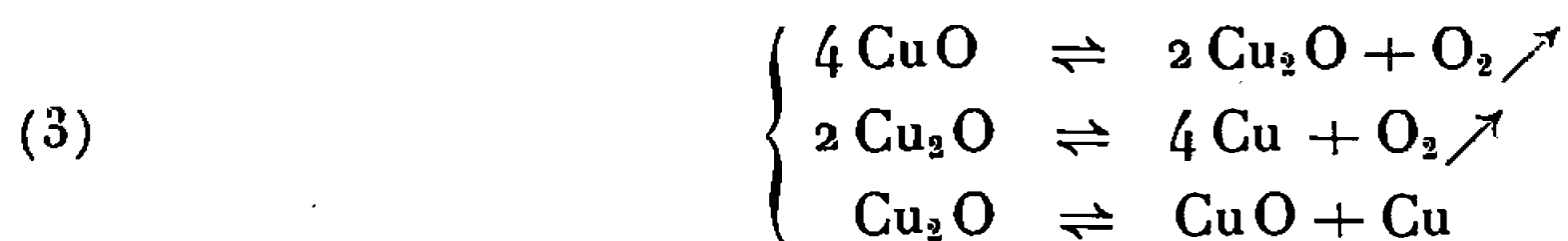
2. La dissolution du fluorure de chrome trivalent,  $\text{CrF}_3$ , dans les divers solvants que nous avons utilisés a déjà été étudiée [<sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup>]. L'oxyde cuivrique est très peu soluble dans le chlorure de sodium fondu et se retrouve intact au fond du bain : toutefois, son passage dans le bain se traduit sur les radiogrammes par un affinement des raies qui montre qu'il est mieux cristallisé après ce traitement. CuO n'est pas plus soluble dans le chlorure de potassium fondu mais on s'aperçoit qu'il y a, avec CuO, quelques traces d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Le résultat est le même dans le fluorure de sodium fondu, à part que la proportion de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formé est un peu plus grande que dans KCl. Enfin, dans le fluorure de potassium fondu, le précipité au fond du bain contient l'oxyde cuivrique de départ mais avec une proportion d'oxyde cuivreux (se présentant à la loupe binoculaire sous forme de cristaux rouge rubis) plus grande encore que dans NaF et aussi avec du cuivre métallique en très faible proportion. La réduction d'une



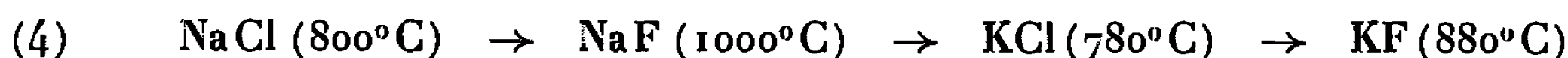
petite partie du  $\text{CuO}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}$  peut, dans les trois cas, s'expliquer par une réduction par le graphite du creuset, plus ou moins favorisée par la présence du solvant, suivant les schémas



ou bien encore par une dissociation thermique plus ou moins favorisée par la présence du solvant :

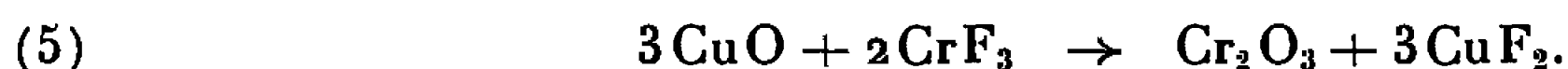


L'importance de la réduction observée croît dans le sens :



ce qui montre que c'est le solvant et non la température qui est le facteur prépondérant pour cette réduction.

3. Pour étudier l'action de l'oxyde cuivrique sur une solution de fluorure de chrome trivalent dans chacun des solvants, nous réalisons pour chacun d'eux au moins trois expériences, la première avec un défaut de  $\text{CuO}$ , la deuxième et la troisième avec un excès plus ou moins grand de  $\text{CuO}$  par rapport aux proportions stœchiométriques de la réaction attendue :



Dans le chlorure de sodium et avec un défaut de  $\text{CuO}$ , le bain est noir vert assez homogène, sans précipité : il contient un peu de  $\text{CuO}$  et de  $\text{CrF}_3$ , n'ayant pas réagi, du sesquioxyde de chrome et parfois quelques traces de chromite cuivreux. Si  $\text{CuO}$  est en excès, on ne retrouve plus de  $\text{CrF}_3$ , et la proportion de  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  est plus grande. Nous avons remarqué aussi qu'un peu de  $\text{CrF}_3$  dans un bain suffit à empêcher la précipitation de  $\text{CuO}$  et que le bain est homogène : le fluorure de chrome agirait ici comme solubilisant ou peut-être comme mouillant vis-à-vis de  $\text{CuO}$ . Si  $\text{CuO}$  se dissout dans  $\text{NaCl}$  fondu en présence de  $\text{CrF}_3$ , il n'y est que très faiblement ou même pas du tout ionisé puisqu'il arrive que la réaction avec  $\text{CrF}_3$  soit incomplète, ce qui corrobore les résultats de la cryoscopie des oxydes de type  $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  dans certains fluorures ou chlorures <sup>(8)</sup>.

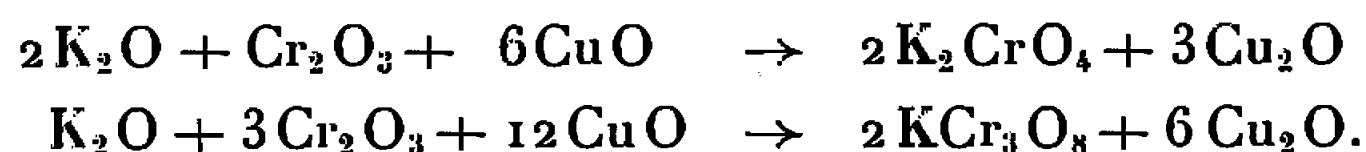
Les résultats sont les mêmes avec le chlorure de potassium fondu employé comme solvant, à part qu'on trouve, en plus, l'oxyde cuivreux libre et qu'il faut plus de  $\text{CrF}_3$  pour « solubiliser » l'oxyde cuivrique que dans  $\text{NaCl}$ .

Dans le fluorure de sodium, les résultats sont encore les mêmes que dans  $\text{KCl}$ , mais ici on n'a plus d'effet solubilisant de  $\text{CrF}_3$  sur  $\text{CuO}$ . De plus, après lavage du précipité obtenu avec un excès de  $\text{CuO}$  à l'eau distillée bouillante, à l'acide chlorhydrique puis à l'ammoniaque, on peut, après



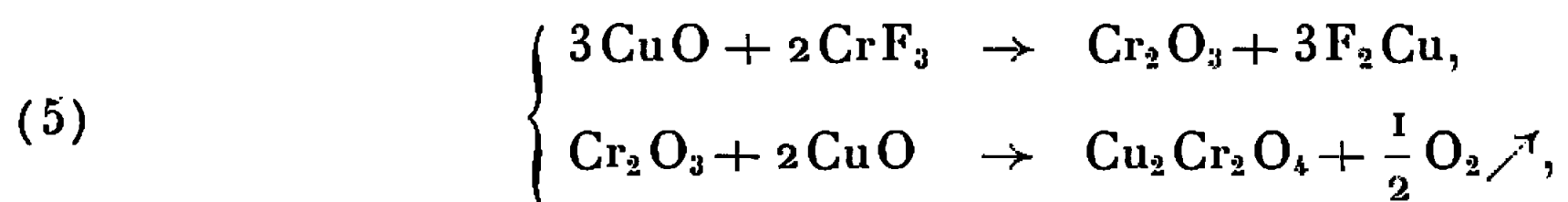
sédimentation puis centrifugation, par triage sous la loupe binoculaire, obtenir le chromite cuivreux mélangé à un peu de graphite.

Dans le fluorure de potassium, avec un défaut de CuO, on obtient de l'oxyde cuivreux et du cuivre métallique, il reste du fluorure de chrome et un peu de CuO n'ayant pas réagi et peut-être le fluorure double  $K_3CrF_6$ ; il n'y a que très peu de chromite cuivreux. Avec un excès de CuO, on obtient toujours  $Cu_2O$ , Cu, CuO et le chromite cuivreux est plus abondant que dans le premier cas. Dans les deux cas, les eaux de lavage des bains contiennent les chromates de potassium  $K_2CrO_4$  et  $KCr_3O_8$  dont la formation a déjà été constatée et expliquée (<sup>9</sup>). Toutefois, ici, on pourrait envisager les réactions :



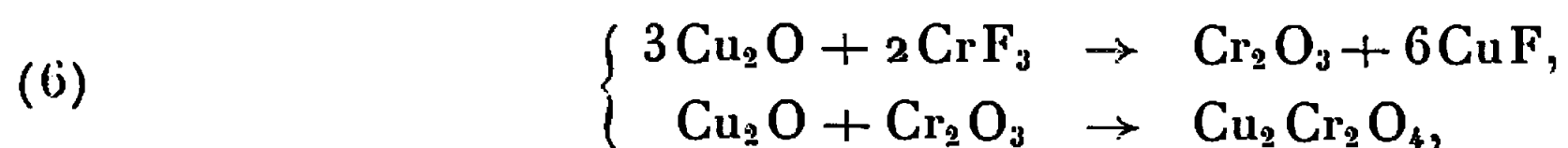
Nous remarquons aussi qu'avec KF, on n'obtient jamais de sesquioxyde de chrome libre comme dans le cas des autres solvants.

Quel que soit le solvant, on peut toujours obtenir du chromite cuivreux et jamais de chromite cuivrique. Dans NaCl, puisqu'on n'a jamais de  $Cu_2O$  libre, il faut admettre que c'est CuO, solubilisé par  $CrF_3$ , qui réagit avec celui-ci selon le schéma :

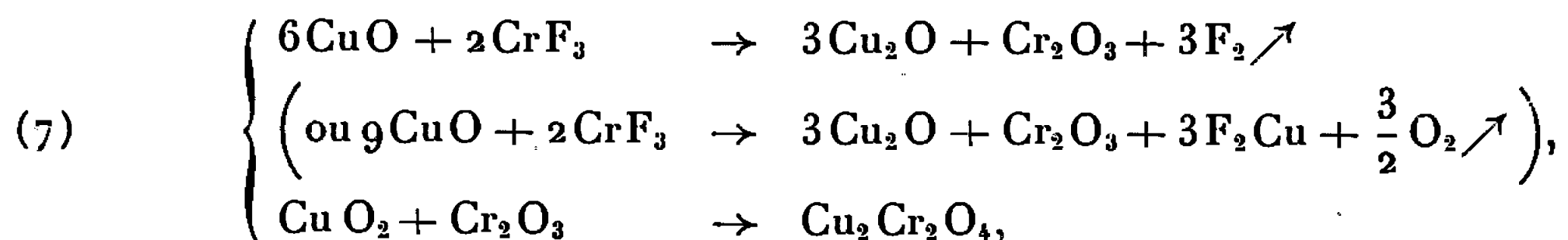


cette dernière réaction tenant compte de la réaction de Stroupe (1). Comme il reste toujours du CuO et du  $Cr_2O_3$  libres, on peut dire que CuO, solubilisé par  $CrF_3$ , n'est que très peu ionisé dans le bain et que l'affinité des oxydes CuO et  $Cr_2O_3$  l'un pour l'autre est faible.

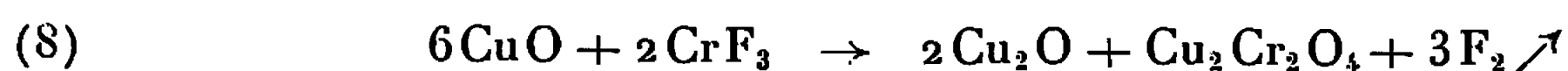
Dans les trois autres solvants étudiés, d'une part CuO mis seul dans le bain est partiellement réduit en  $Cu_2O$  (la réduction allant jusqu'à Cu dans le cas de KF), d'autre part on retrouve toujours du  $Cu_2O$  libre, de sorte que (5) deviendrait une réaction moins importante que celles faisant intervenir  $Cu_2O$ , comme :



ou encore, à partir de CuO :



soit





Avec KF, on ne retrouve jamais de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  libre, on n'a que du  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , ce qui montre que l'affinité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  l'un pour l'autre y est assez grande; de plus, les quantités de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  formés croissent en même temps avec la quantité de  $\text{CuO}$  ajoutée, ce qui s'expliquerait bien avec les schémas (2) [ou (3)] et (6), ou mieux encore avec le schéma global (8). Dans KCl et NaF, plus il y a de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formé, plus il y a aussi de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et le cas échéant de  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , ce qui confirmerait le schéma (7). Enfin l'affinité des deux oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  l'un pour l'autre, croît dans le même sens que l'importance de la réduction de  $\text{CuO}$ , c'est-à-dire selon (4).

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(1) J. C. SACERDOT, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960; P. MERGAULT et J. C. SACERDOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.

(2) *Index to the X-Ray Powder Data File*, A.S.T.M., 1963.

(3) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale, XIV, Chrome*, rédigé par J. Amiel. KITTEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 222, 1935, p. 1.

(4) STROUPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 569.

(5) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 703.

(6) P. MERGAULT et J. MARTIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3060.

(7) P. MERGAULT et J. BANÈGE-NIA-PELVET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4025.

(8) M. ROLIN, *Thèse*, Paris, 1951. HARRISON, *Thèse*, Paris, 1955.

(9) P. MERGAULT et J. C. VALOGNES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 125.

(Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mécanisme de l'oxydation des alliages zirconium-cuivre dans l'anhydride carbonique aux températures élevées.* Note (\*) de MM. RAYMOND DARRAS, HENRI LORIER, PIERRE BAQUE et ROGER CAILLAT, présentée par M. Georges Chaudron.

Les alliages zirconium-cuivre titrant 1 à 4 % de cuivre présentent une résistance à l'oxydation dans l'anhydride carbonique nettement meilleure que le zirconium ou la plupart des autres alliages dérivés de ce métal.

Le rôle bénéfique du cuivre est lié à la mise en solution d'une proportion suffisante de cet élément dans la zircone monoclinique formée. Il s'amenuise lorsque la concentration en cuivre dépasse la limite de solubilité de cet élément dans l'oxyde.

Les alliages zirconium-cuivre renfermant de 1 à 4 % en poids de cuivre présentent, après corroyage et recuit à des températures inférieures à 800°C, une structure à deux phases, constituée de globules du composé  $Zr_2Cu$  dispersés au sein d'une solution solide de cuivre dans le zirconium  $\alpha$ , la concentration en cuivre dissous ne dépassant pas quelques dixièmes pour cent (<sup>1</sup>).

Nous avons montré précédemment [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] que de telles additions de cuivre confèrent au zirconium une résistance nettement améliorée à l'oxydation dans l'anhydride carbonique, même sous pression élevée, particulièrement aux températures comprises entre 500 et 700°C.

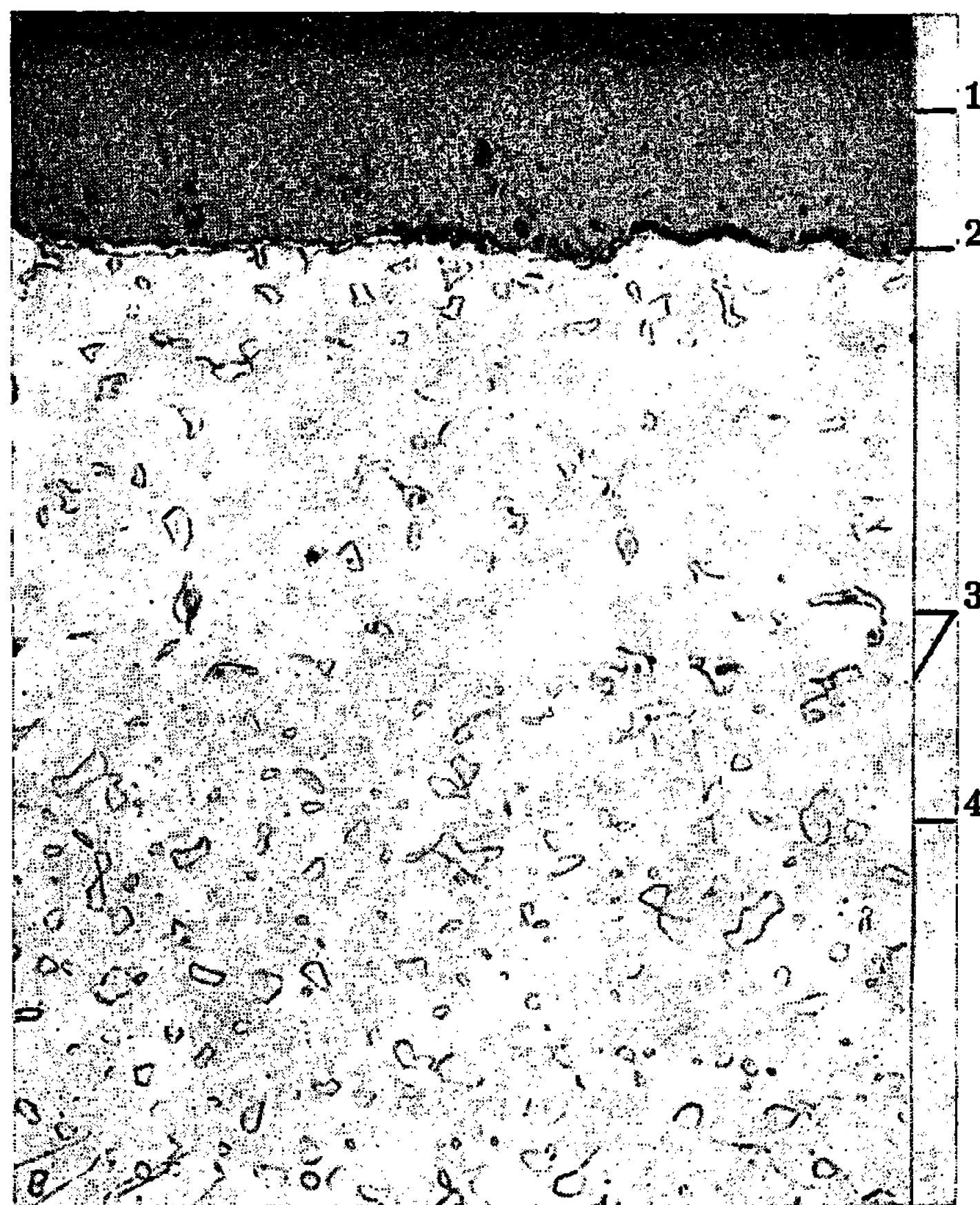
Or, au cours de cette oxydation, il se forme une pellicule superficielle de zircone monoclinique, non stœchiométrique, déficitaire en oxygène, cependant que l'alliage sous-jacent s'enrichit en oxygène par suite de la forte solubilité de cet élément dans le zirconium. Nous avons montré que, par référence au cas du zirconium non allié, l'addition de cuivre entraîne essentiellement un ralentissement de la diffusion de l'oxygène à travers cette couche de zircone (<sup>4</sup>), et par suite de la vitesse d'oxydation qui en dépend étroitement. Nous avons donc attribué cet effet bénéfique du cuivre à sa présence *en solution*, au moins pour partie, dans la zircone formée [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)].

En effet, l'analyse par diffraction de rayons X des couches d'oxyde formées sur ces alliages zirconium-cuivre, dans l'anhydride carbonique entre 500 et 700°C, ne révèle que la présence de zircone monoclinique, sans apparence de cuivre ni d'oxyde de cuivre. D'autre part, l'analyse chimique, de même que l'examen au microanalyseur à sonde électronique, montrent que cet élément se trouve pourtant bien présent dans la couche d'oxyde; en outre sa répartition y est uniforme et sa concentration par rapport au zirconium est sensiblement identique à celle de l'alliage considéré. Il est donc logique de penser que, lors de l'oxydation, il se constitue en fait une solution de cuivre dans la zircone. Bien qu'on ne puisse préciser dans l'immédiat s'il s'agit d'atomes de cuivre ou d'ions cuivreux, la seconde



hypothèse semble assez vraisemblable. Or l'ion  $\text{Cu}^+$  a un rayon exceptionnellement grand ( $0,96 \text{ \AA}$ ), ce qui pourrait lui imposer de s'associer aux lacunes d'oxygène de l'oxyde pour pouvoir se loger dans le réseau de ce dernier; le processus du ralentissement de la diffusion de l'oxygène se trouverait alors également interprété <sup>(3)</sup>.

D'autre part, toujours après oxydation, nous avons mis en évidence l'existence d'un liséré métallique uniformément enrichi en cuivre et en



Vue en coupe de l'interface oxyde-métal d'un échantillon d'alliage de zirconium titrant 2,5 % en poids de cuivre, après 3 000 h d'oxydation à  $700^{\circ}\text{C}$  dans l'anhydride carbonique sec sous pression de 60 bars. ( $G = 425$ .)

- 1, zircone saturée en cuivre;
- 2, liséré enrichi en cuivre et saturé en oxygène;
- 3, précipités de  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ ;
- 4, matrice de zirconium  $\alpha$  saturé en cuivre et enrichi en oxygène par diffusion.

oxygène au niveau de l'interface oxyde-alliage <sup>(2)</sup> (*figure*); sa concentration en cuivre est d'ailleurs nettement inférieure à celle correspondant au composé  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ , mais très supérieure à la solubilité du cuivre dans le zirconium  $\alpha$  exempt d'oxygène. En effet, il est probable que la présence d'oxygène accroît cette solubilité [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>].

On peut donc concevoir que l'oxyde se forme, à l'interface oxyde-alliage, par oxydation d'une phase riche en cuivre et en oxygène, ce qui



expliquerait que la répartition hétérogène du cuivre dans l'alliage initial ne se retrouve pas dans l'oxyde auquel ce dernier donne naissance.

Il reste cependant à expliquer pourquoi la concentration optimale en cuivre se situe entre 2,5 et 3 % en poids, fait que nous avons nettement établi à la suite de nombreux essais sur des alliages de titre variable en cuivre. En effet les alliages titrant 4 % en poids de cuivre, ou davantage, ont une résistance à l'oxydation inférieure à celle des alliages de compositions précédemment délimitées [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

Or nous avons expérimenté des alliages encore plus riches en cuivre, et même le composé  $Zr_2Cu$  lui-même. Nous avons alors notamment constaté qu'après 400 h d'exposition à 700°C dans l'anhydride carbonique, les échantillons de ce composé se désagrègent complètement en paillettes, dont l'analyse aux rayons X indique qu'elles sont constituées de zircone et de cuivre métallique. De même, des filaments de cuivre apparaissent dans les couches d'oxydes formées à partir des alliages dont la teneur en cuivre est supérieure à 4 % en poids; la même constatation a d'ailleurs été faite récemment par Guerlet et Lehr (<sup>6</sup>), dans le cas d'un alliage à 15 % en poids de cuivre.

La présence de cuivre métallique hors de solution dans la couche d'oxyde entraîne ainsi un manque de continuité de celle-ci; d'où un affaiblissement de son caractère protecteur. Cela explique que la résistance à l'oxydation des alliages considérés décroisse lorsque leur concentration en cuivre dépasse une valeur optimale située entre 2,5 et 3 % en poids.

On voit ainsi que la solubilité du cuivre dans la zircone est certainement très supérieure à sa solubilité dans le zirconium  $\alpha$  pauvre en oxygène. Par suite, pour que cette zircone puisse se saturer en cuivre, les alliages qui lui donnent naissance doivent bien renfermer des précipités de  $Zr_2Cu$  qui, tout en n'ayant pas d'action intrinsèque sur la résistance à l'oxydation, constituent la source de cuivre nécessaire.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) C. E. LUNDIN, D. J. MC PHERSON et M. HANSEN, *J. Metals*, 5, 1953, p. 273.

(<sup>2</sup>) R. DARRAS, H. LORIERIS et P. BAQUE, *J. Mat. Nucl.*, 17, 1965, p. 79.

(<sup>3</sup>) P. BAQUE, R. DARRAS et H. LORIERIS, 9<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, C. E. N. Saclay, 24-25 juin 1965; *North Holland Pub.*, Amsterdam (sous presse).

(<sup>4</sup>) H. LORIERIS, R. DARRAS et P. BAQUE, *Colloque sur la Thermodynamique des matières nucléaires nouvelles et le transport atomique dans les solides*, A. I. E. A., Vienne, 22-27 juillet 1965, SM-66/49; *Thermodynamics* (II), 1966, p. 391.

(<sup>5</sup>) R. DARRAS, *Ind. Atom.*, Suisse, 1-2, 1963, p. 55.

(<sup>6</sup>) J. P. GUERLET et P. LEHR, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 358.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay,  
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,  
Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,  
B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Étude du régime de la condensation d'un plasma froid (Ti, A, O)\* dans un mécanisme de pulvérisation cathodique réactive.* Note (\*) de MM. **PAUL VAN DEN BERGHE**, **BERNARD LAVILLE SAINT-MARTIN**, **MICHEL SAMIRANT** et **GUY PERNY**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans cette étude, nous nous proposons de déterminer, avec précision, les *conditions nécessaires à l'obtention d'un régime stable* dans la condensation d'un plasma cinétique à trois composantes (Ti, A, O)\*. Pour ce faire, nous avons mesuré les augmentations d'intensité subies par les *raies de fluorescence*  $TiK_{\alpha_1}$  émises par des couches minces de titane obtenues par la condensation de ce plasma sur des supports de silice amorphe. Ce travail a été rendu nécessaire par le fait que la stabilisation des vitesses de condensation des couches est une condition primordiale et indispensable en vue d'assurer la reproductibilité des résultats. On examine ensuite la cinétique de la formation des couches.

**PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE MESURE.** — Les couches minces de titané dont on désire connaître la vitesse de formation, sont déposées sur un substrat intermédiaire de même nature, lui-même obtenu par une première condensation sur un disque en silice optiquement plan. L'épaisseur de ce dépôt intermédiaire est de l'ordre de  $1000 \text{ \AA}$ . On élimine ainsi une grande partie des phénomènes de germination liés aux surfaces de passage.

A la fin de chacun des dépôts, dont les épaisseurs correspondent à des périodes de condensation  $\Delta t$ , on mesure l'intensité de fluorescence  $TiK_{\alpha_1}$ . Nous pouvons ainsi faire correspondre, à une durée de condensation  $\Delta t$ , une différence d'intensité  $\Delta I (TiK_{\alpha_1})$  caractéristique du nombre d'atomes de titane déposés par unité de surface.

On sait que, pour des épaisseurs comprises entre  $1000$  et  $4000 \text{ \AA}$ , l'augmentation de l'émission de fluorescence  $X$  est directement proportionnelle à l'augmentation d'épaisseur <sup>(1)</sup> et qu'elle n'est pas soumise à l'influence des effets perturbateurs liés aux faibles épaisseurs [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>]. On peut, dès lors, considérer, en première approximation, qu'un dépôt correspondant à une durée de condensation  $\Delta t$  et qui entraîne une variation d'intensité  $\Delta I$ , pourra être attribué à une augmentation  $\Delta x$  de l'épaisseur de la couche. Ainsi, soit  $\Delta t$  le temps de condensation nécessaire à l'obtention d'une variation d'épaisseur  $\Delta x$ , on pourra écrire

$$\Delta x = \int_{t_0}^t \frac{\partial x}{\partial t} dt.$$

En choisissant pour  $\Delta t = t - t_0$  une suite de valeurs croissantes (60, 120, 180 s, etc.) et, bien que la vitesse de condensation  $\Delta x/\Delta t$  évolue, nous pourrions tracer la fonction  $\Delta I = f(\Delta t)$ . La variation  $\Delta I/\Delta t$  en chaque point de cette courbe donnera la vitesse moyenne de condensation à chaque instant par la relation

$$\frac{\Delta I}{\Delta t} = \alpha \frac{\Delta x}{\Delta t},$$

où  $\alpha = \Delta I/\Delta x$  est supposé connu.



Cette variation renseigne sur la mise en équilibre du régime de condensation et elle indique aussi, par conséquent, la durée de précondensation qu'il faudra imposer au système pour qu'il atteigne son régime d'équilibre.

Les mesures ont été conduites sur la raie  $\text{TiK}\alpha_1$ . Les mesures d'intensité de cette raie sont effectuées avec une erreur relative  $\Delta I/I$  (c. p. s.)  $< 0,5\%$  d'où résultent des sensibilités correspondant à  $\Delta I/\Delta x = 9,5$  et  $18,35 \text{ \AA}$  respectivement pour  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}$ . Les valeurs de  $z$  ont été évaluées à partir de mesures d'épaisseurs optiques effectuées par la méthode de Nomarski <sup>(2)</sup>. Un disque de silice optiquement plan a servi de référence pour soustraire des intensités mesurées l'intensité de fond donnée par le tube.

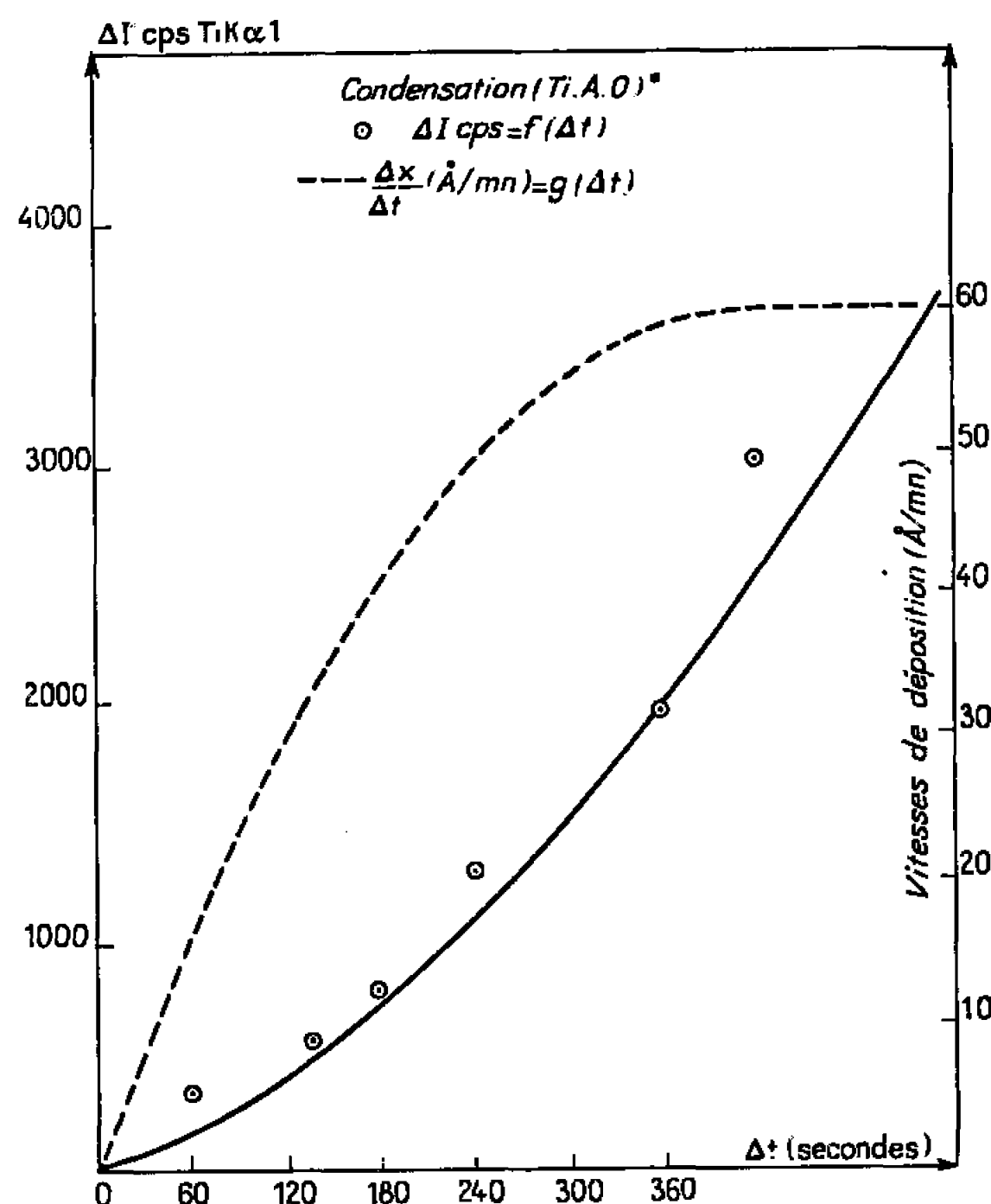


Fig. 1.

**PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.** — La vitesse de condensation a été étudiée pour des plasmas froids  $(\text{Ti}, \text{A}, \text{O})^*$  et  $(\text{Ti}, \text{A})^*$ ; dans ce dernier, l'oxygène n'est présent qu'à l'état de traces. Dans cette étude, tous les paramètres de la condensation ont été maintenus constants et, en particulier : la pression initiale :  $6,66 \text{ Pa}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ torr}$ ), la géométrie du condensateur de décharge, la tension appliquée qui est de  $3850 \text{ V}$ . Dans un régime stable, le rendement est indépendant de la durée de condensation. Les variations d'épaisseur ne découlent donc que de la variation de la durée de la phase de dépôt. Deux modes opératoires sont utilisés selon le plasma considéré.

a.  $(\text{Ti}, \text{A})^*$  : Dans cette série d'expériences, nous avons soigneusement diminué la désorption d'oxygène.

b.  $(\text{Ti}, \text{A}, \text{O})^*$  : Nous n'avons pris pour cette série d'expériences aucune précaution particulière contre la désorption. L'oxygène provient ici de



phénomènes de désorption et autres, sa pression partielle est  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  torr. Les dépôts condensés sont transparents et très adhérents. Ils sont constitués de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ .

RÉSULTATS. — La figure 1 représente l'évolution de l'intensité de la raie  $\text{TiK}_{\alpha}$  émise par des couches minces condensées à partir d'un plasma  $(\text{Ti}, \text{A}, \text{O})^*$  pendant des durées  $\Delta t$  croissantes, sans nettoyage ionique préalable. L'évolution correspondante de la vitesse de condensation a été portée sur la courbe en pointillé. On observe, tout d'abord, une augmentation continue du rendement de condensation pendant environ 5 mn suivie d'un palier à  $60 \text{ \AA}/\text{mn}$ . Dans le cas de la condensation

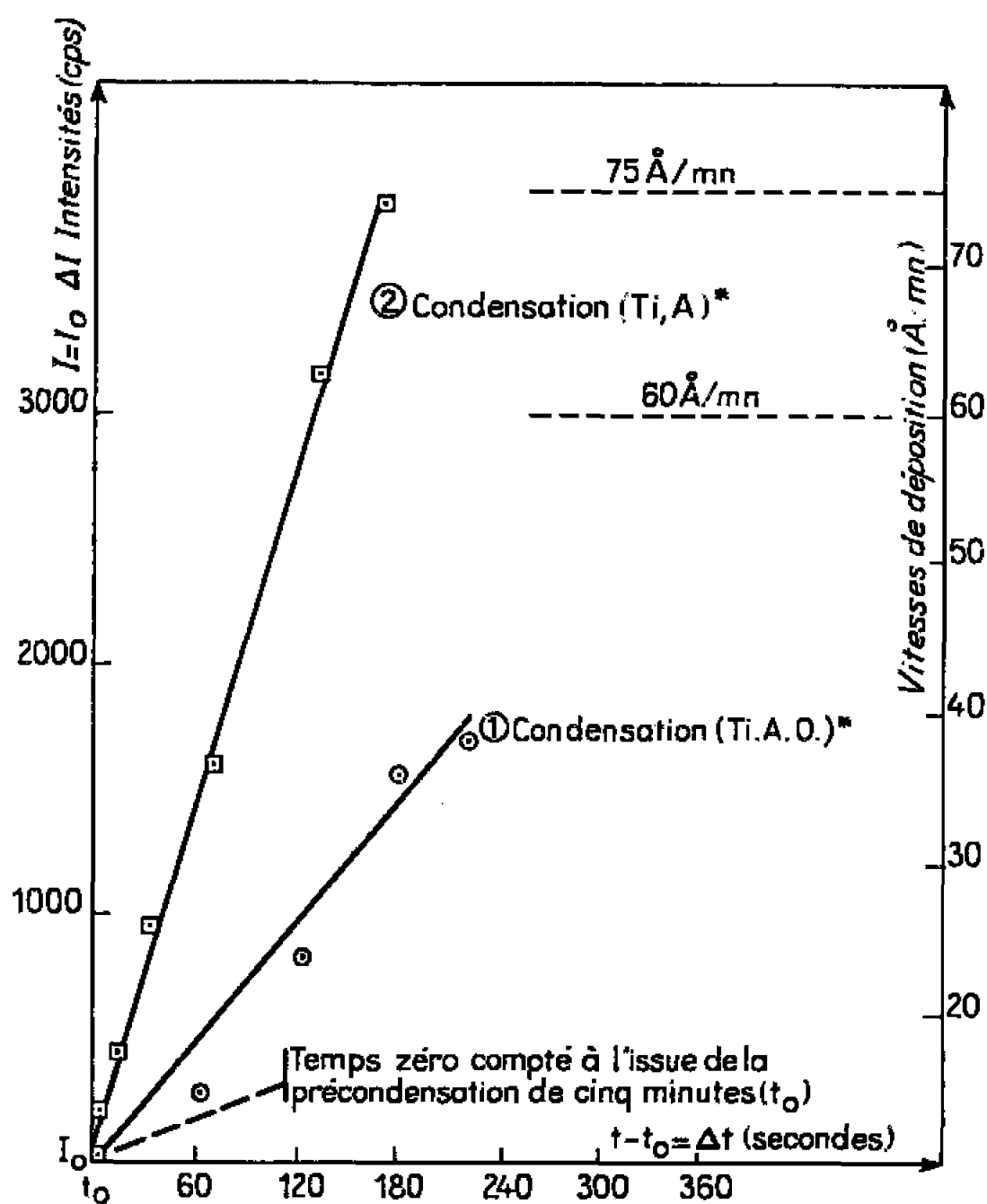


Fig. 2.

d'un plasma  $(\text{Ti}, \text{A})^*$ , nous avons également vérifié, qu'après une période de précondensation de 5 mn, le régime se stabilisait de la même façon. La figure 2 représente en (1) une suite de mesures analogues à celles qui viennent d'être décrites. Chaque expérience avait été précédée d'une période de bombardement ionique et de précondensation de 5 mn sur un cache interposé. Nous observons, dans ce cas, une constance de la vitesse de déposition signalisée par un palier situé à  $60 \text{ \AA}/\text{mn}$ . Nous avons représenté en (2) les mesures faites à partir d'un plasma  $(\text{Ti}, \text{A})^*$  dans les mêmes conditions que pour les mesures représentées en (1). Le palier se situe alors à  $75 \text{ \AA}/\text{mn}$ .

Par ailleurs, le régime non stationnaire de la vitesse de condensation correspond à une diminution relative de 10 % de la densité de courant du plasma et à une augmentation simultanée de la différence de potentiel de travail entre les électrodes. Il est donc impossible de contrôler complè-



tement la mise en équilibre du système par la seule mesure de ses caractéristiques électriques. Une précondensation sur un cache intermédiaire, dont la durée dépend de la nature du plasma, permet de rendre uniforme la vitesse de condensation des particules. Cette mise en équilibre se traduit sur les courbes 1 et 2 de la figure 2 par une relation linéaire entre la durée de déposition et l'épaisseur de la couche mince formée.

Ces expériences ont, d'autre part, révélé que les résultats concernant le système (Ti, A)\* pouvaient être très dispersés. Cela tient au fait que le comportement de ce plasma, et par voie de conséquence la vitesse de déposition, sont fortement affectés par la plus petite trace d'oxygène. Cette vitesse passe effectivement de 60 Å/mn pour le système (Ti, A, O)\* à 75 Å/mn pour le système (Ti, A)\*. On voit donc, qu'après quelques minutes de précondensation sur un cache intermédiaire, le rapport  $V/I$  tend à se stabiliser. L'évolution vers un palier pendant les minutes qui suivent doit être attribuée à des causes différentes de celles qui sont liées aux paramètres électriques (6).

**CONCLUSION.** — Nous avons montré qu'il est indispensable de définir avec précision, dans tout processus de condensation de plasmas froids, un *temps minimal de mise en équilibre*. Sa connaissance permet de déterminer à l'avance la durée nécessaire à l'obtention de couches minces d'épaisseurs reproductibles.

L'influence des variations initiales des vitesses de déposition sur la structure (7) des couches minces condensées se trouve ainsi éliminée et permet de ramener les changements de texture observés (2) à la seule nature du substrat, abstraction faite, bien entendu, de la nature du plasma lui-même et de la géométrie fondamentale des dispositifs utilisés.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) H. A. LIEBHAFSKY et P. D. ZEEMANY, *Anal. Chem.*, 28, n° 4, 1956, p. 455.

(2) P. VAN DEN BERGHE, B. LAVILLE SAINT-MARTIN et G. PERNY, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, (à paraître).

(3) L. BACKMANN, D. L. SAWYER et B. M. SIEGEL, *J. Appl. Phys. (U. S. A.)*, 35, n° 1, 1965, p. 304.

(4) L. HIESINGER et H. KOENIG, *Festschrift 100 Jahre Heracus plalinschmelze*, pg. 376, Hanau, 1951.

(5) D. GERSTENBERG, *Ann. Physik.*, 7<sup>e</sup> série, 11, nos 7-8, 1963, p. 360.

(6) G. PERNY, P. VAN DEN BERGHE et B. LAVILLE SAINT-MARTIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1727.

(7) O. S. HEAVENS, *J. Phys.*, 25, 1965, p. 42.



CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'ablation de combustibles solides par l'acide nitrique concentré. Résultats obtenus dans des conditions normales de température et de pression.* Note (\*) de MM. MICHEL L. BERNARD, MAX AUZANNEAU et PIERRE JOULAIN, présentée par M. Paul Pascal.

On décrit un appareillage permettant d'étudier l'ablation d'un solide (combustible azoté par exemple) par un liquide homogène (acide nitrique par exemple). La vitesse d'ablation est fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement. Des enregistrements de mesures de température dans la zone réactionnelle sont rapportées, qui doivent permettre une interprétation du phénomène.

Dans un propulseur, l'attaque d'un combustible solide par un comburant liquide injecté sous forme pulvérisée, peut être considérée sous deux aspects correspondant à deux structures limites pour la zone réactionnelle :

1. Structure de type sphérique dans laquelle les gouttes de liquide à la suite de l'impact réagissent individuellement avec le solide.

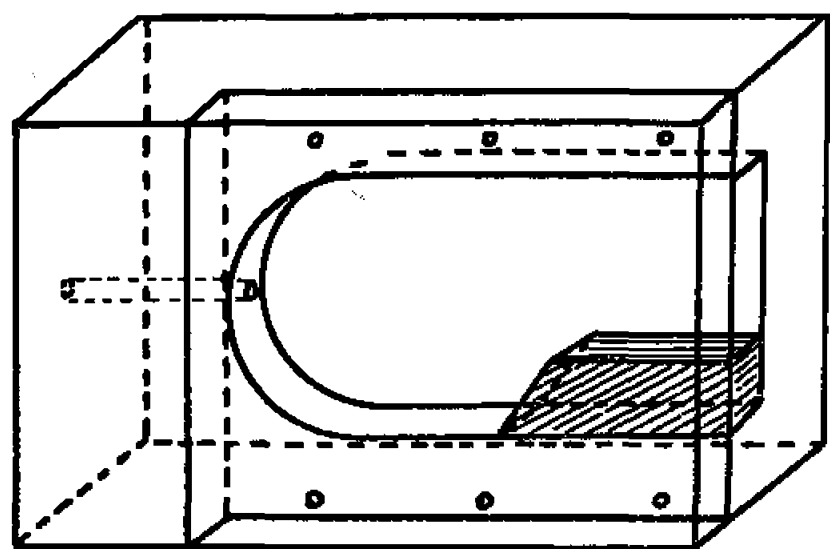


Fig. 1.

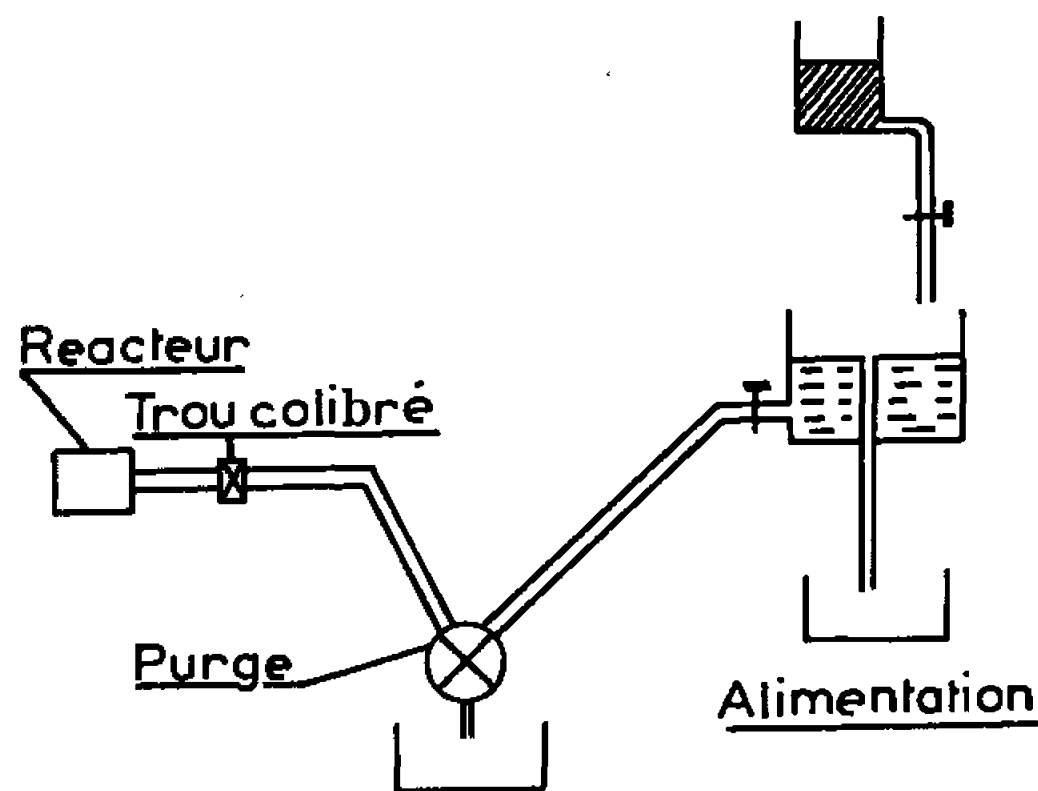


Fig. 2.

2. Structure de type plan dans laquelle l'impact de chaque goutte provoque leur coalescence mutuelle, d'où résulte un film continu sur toute la surface du solide; ce film, animé d'une certaine vitesse provoque l'ablation uniforme du solide.

L'objet de ce travail est de rendre compte des modalités d'attaque de combustibles solides selon le second mode. Cette attaque a été réalisée dans un réacteur à lit fixe permettant des mesures de vitesse d'ablation à la pression atmosphérique, les ergols étant à la température du laboratoire. Ce réacteur se compose d'un corps en duralumin dans le flanc duquel est creusée une cavité en forme de chambre de section rectangulaire. Cette cavité est ouverte sur toute sa section jusqu'à l'orifice de sortie. A l'orifice opposé, elle est en communication avec une chambre de tranquillisation de même section que la première. Le pain de combustible découpé



à partir d'un bloc important est mis en forme et placé dans la chambre. Après son usinage soigné une fenêtre de plexiglas fermant latéralement la cellule est ajustée (*fig. 1*).

La capacité de tranquillisation est alimentée en acide par l'intermédiaire d'une tuyauterie et d'un réservoir placé en position haute (*fig. 2*) dont les caractéristiques permettent de modifier le débit de 5 à  $135 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à des vitesses d'écoulement de 4 à  $60 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

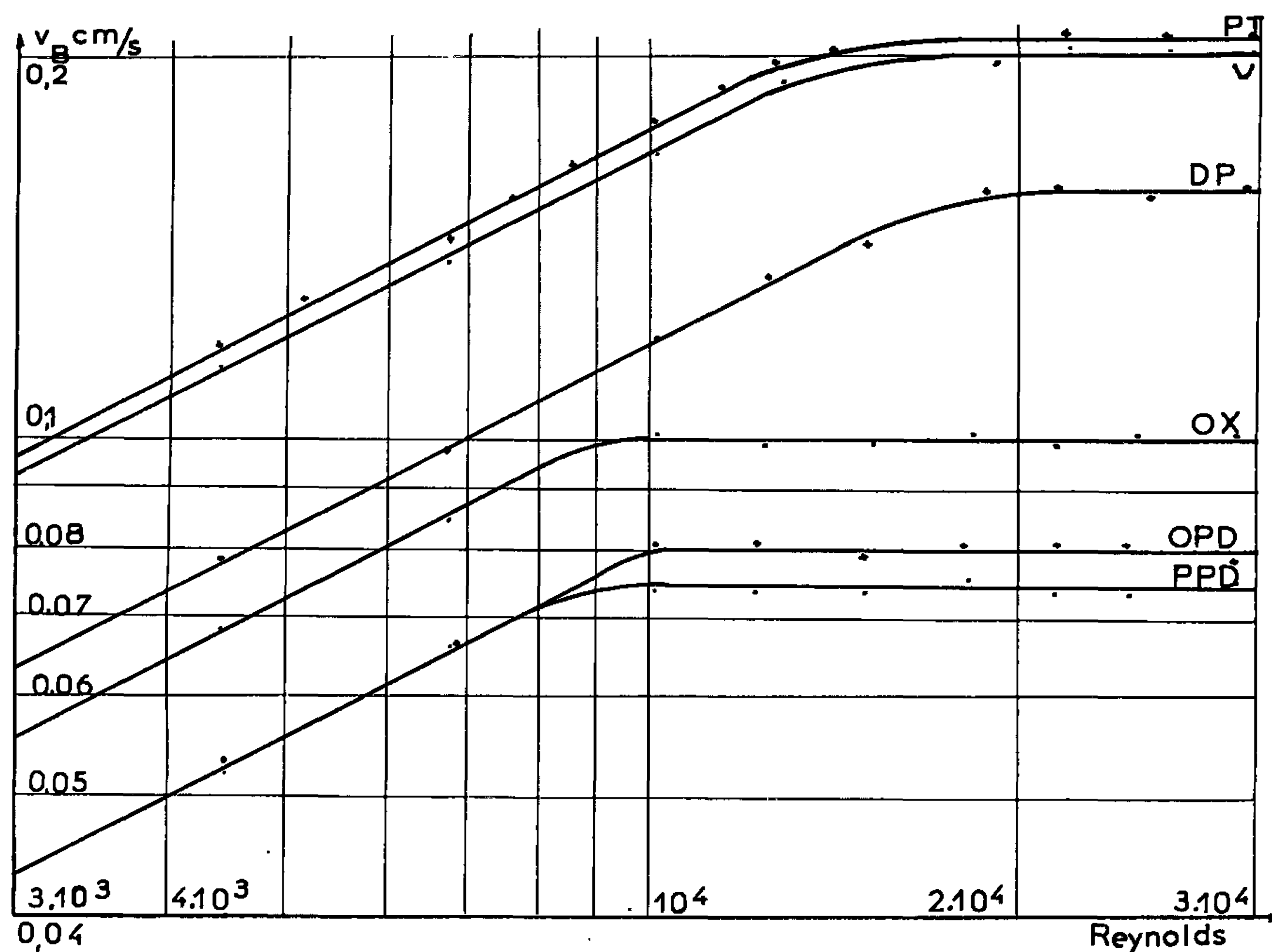


Fig. 3.

Dans ces essais, l'établissement d'une interface liquide homogène-solide est réalisé de façon stationnaire et la vitesse linéaire de déplacement de cette interface, perpendiculairement à elle-même est déterminée à l'aide d'une caméra Bcaulieu déroulant de 8 à 64 images/s. Elle est constante dans le temps pendant la durée de l'essai (10 à 15 s) aux erreurs d'expérience près.

L'étude de l'influence de la vitesse moyenne d'écoulement  $V_m$  sur la vitesse d'ablation  $V_a$  a également été effectuée pour divers combustibles. Pour tous ces combustibles, la vitesse d'ablation croît en même temps que la vitesse moyenne d'écoulement selon une loi de type parabolique, jusqu'à une limite et devient constante au-delà. Les tableaux suivants résument les résultats obtenus.



*Vitesse d'ablation en fonction de la vitesse moyenne d'écoulement  
pour différents combustibles.*

$V_m$ (cm/s).	$V_B$ (cm/s).					
	PT.	DP.	OX.	PPD.	OPD.	U.
12,4.....	0,117	0,075	0,070	0,056	0,055	0,116
17,1.....	0,141	0,090	0,084	0,060	0,062	0,140
22,1.....	0,175	0,110	0,088	0,071	0,073	0,165
36,0.....	0,203	0,150	0,094	0,075	0,078	0,189
38,4.....	0,205	0,155	0,100	0,075	0,080	0,190

*Vitesse d'ablation limite pour différents combustibles.*

	Combustibles.					
	PT.	DP.	OX.	PPD.	OPD.	U.
$V_B$ limite (cm/s).....	0,210	0,160	0,100	0,075	0,080	0,200

M. T. D. et M. P. D.....

$V_B = 0$  à tous les débits

(Abréviations employées : PT, paratoluidine; DP, diphenylamine; OX, orthoxylidine; PPD, paraphénylènediamine; OPD, orthophénylènediamine; U, urée; MPD, métaphénylènediamine; MTD, métatoluilènediamine).

La courbe  $\log V_B = f(\log Re)$  a été tracée (fig. 3) et pour les faibles nombres de Reynolds, la loi expérimentale obtenue est du type

$$V_{B \text{ exp}} = K_{\text{exp}} Re^{0,5}$$

Il a également été procédé à des mesures de températures pour la paratoluidine et la paraphénylènediamine à l'aide de thermocouples noyés dans le pain de combustible.

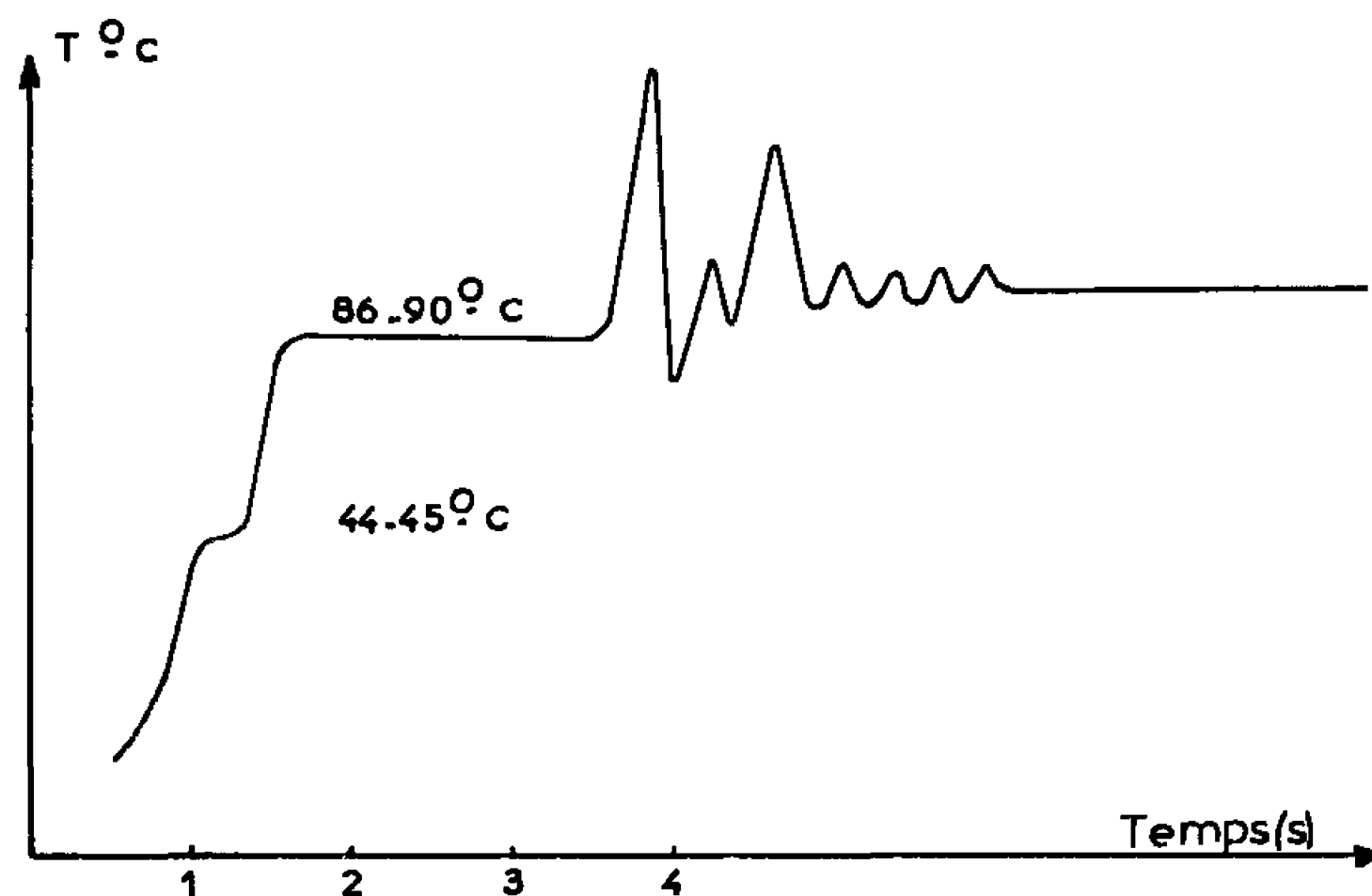


Fig. 4.

En ce qui concerne la paratoluidine, le profil de température est qualitativement toujours le même quelque soit le débit d'acide. On observe deux paliers, l'un à  $44-45^{\circ}\text{C}$ , l'autre à  $86-90^{\circ}\text{C}$ , situés tous deux dans la zone réactionnelle, puis une courbe assez irrégulière jusqu'à l'émergence



de la soudure dans la phase gazeuse en contact avec la veine liquide (*fig. 4*). Ces deux paliers montrent l'existence de deux zones de température constante identifiables, l'une ( $T = 44-45^{\circ}\text{C}$ ) à l'équilibre liquide-solide de la paratoluidine, l'autre ( $T = 86-90^{\circ}\text{C}$ ) à l'équilibre liquide vapeur de l'acide nitrique.

La courbe irrégulière qui suit le palier  $86-90^{\circ}\text{C}$  est attribuée au passage sur la soudure du thermocouple de bulles gazeuses au sein desquelles des réactions exothermiques (décomposition) peuvent avoir lieu.

Pour la paraphénylènediamine, il n'a pas été décelé de palier correspondant à l'équilibre liquide-solide du combustible.

*En résumé*, l'étude de l'ablation en réacteur à lit fixe de différents combustibles basiques par l'acide nitrique, dans les conditions normales de température et de pression a permis de mettre en évidence deux domaines :

— un domaine de faibles Reynolds où la vitesse d'ablation est donnée par l'expression :

$$V_{\text{B exp}} = K_{\text{exp}} \text{Re}^{0,5};$$

— un domaine de Reynolds élevés où la vitesse d'ablation est constante.

L'interprétation des résultats expérimentaux suggérée notamment par le profil des températures dans la zone réactionnelle sera exposée dans de prochaines notes.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

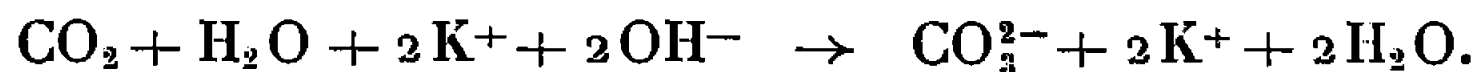
(Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique  
de la Faculté des Sciences,  
route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)



ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du dosage conductimétrique du bioxyde de carbone.* Note (\*) de MM. MICHEL BASSET, JEAN ROYON et Mlle NICOLE TARDY, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la variation de la résistance d'une cellule de conductimétrie immergée dans une solution de potasse lors d'ajouts de quantités connues de bioxyde de carbone.

Le dosage conductimétrique du bioxyde de carbone par combinaison avec des solutions de potasse se traduit par la réaction



Cette réaction envisagée au point de vue de la conductibilité revient au remplacement de deux ions  $\text{OH}^-$  très mobiles ( $\lambda_\infty = 197,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ) par un ion  $\text{CO}_3^{2-}$  moins mobile ( $\lambda_\infty = 69,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ). La variation de la conductibilité de la solution peut nous permettre de connaître la quantité de bioxyde de carbone qui a réagi avec la potasse.

En effet si l'on appelle  $\gamma$  la conductivité de la solution, pour des solutions diluées de potasse pure, on a, en appliquant les lois de Kohlrausch :

$$\chi = \frac{\gamma F}{1000} (u_+ + u_-),$$

$\gamma$ , concentration en équivalents-grammes.litre<sup>-1</sup>;

$u_+$ , mobilité des ions  $\text{K}^+$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$u_-$ , mobilité des ions  $\text{OH}^-$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Soit un volume constant  $V$  de solution de potasse à la concentration  $\gamma$  dans laquelle on fait agir une faible quantité de bioxyde de carbone. A l'état initial nous avons en solution  $\text{K}^+$  et  $\text{OH}^-$ , après réaction,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Si  $n$  moles de bioxyde de carbone ont été introduites,  $2n$  équivalents  $\text{OH}^-$  ont disparu et ont été remplacés par  $n$  ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . La concentration en ions  $\text{K}^+$  n'a pas changé, le carbonate de potassium étant entièrement dissocié.

La concentration équivalente en  $\text{CO}_3^{2-}$  sera donc  $2n/V$ . Dans ce volume  $V$  nous avons  $\gamma V$  équivalents de  $\text{OH}^-$ . Il reste donc  $\gamma V - 2n$   $\text{OH}^-$  et la nouvelle concentration de cet ion s'écrit  $(\gamma V - 2n)/V$ . La conductivité de la solution a pour expression

$$\chi_2 = \frac{\gamma F u_+}{1000} + \frac{\gamma V - 2n}{V} \frac{F u_-}{1000} + \frac{2n}{V} \frac{F u'_-}{1000},$$

$$\chi_2 = \frac{F}{1000} \left[ \gamma u_+ + \gamma u_- - \frac{2n}{V} u_- + \frac{2n}{V} u'_- \right],$$

où  $u'_-$  représente la mobilité des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .



La résistance d'une cellule de conductimétrie immergée dans un électrolyte est reliée à la conductivité par la relation  $R = K/\chi$ . Par conséquent la variation de résistance de la cellule s'exprime par

$$\Delta R = R_2 - R_1 = K \left[ \frac{1}{\chi_2} - \frac{1}{\chi_1} \right],$$

où  $K$  désigne la constante de cellule.

Or

$$\frac{1}{\chi_2} = \frac{1000 K}{F} \left[ \frac{1}{\gamma u_+ + \gamma u_- - \frac{2n}{V} u_- + \frac{2n}{V} u'_-} \right],$$

$$\frac{1}{\chi_1} = \frac{1000 K}{F} \left[ \frac{1}{\gamma u_+ + \gamma u_-} \right],$$

donc

$$\Delta R = \frac{1000 K}{F} \left[ \frac{1}{\gamma u_+ + \gamma u_- - \frac{2n}{V} u_- + \frac{2n}{V} u'_-} - \frac{1}{\gamma u_+ + \gamma u_-} \right]$$

soit tous calculs faits :

$$\Delta R = \frac{1000 n K}{FV} \left[ \frac{2u_- - 2u'_-}{D} \right],$$

avec

$$D = \left[ \gamma u_+ + \gamma u_- - \frac{2n}{V} u_- + \frac{2n}{V} u'_- \right] [\gamma u_+ + \gamma u_-],$$

or on voit que pour  $n$  petit  $(2nu - 2nu')/V$  est très petit devant  $\gamma u_+ + \gamma u_-$ . Donc  $D$  est très peu différent de  $(\gamma u_+ + \gamma u_-)^2$  et l'on a

$$\Delta R \approx \frac{1000 n K}{FV} \frac{2u_- - 2u'_-}{(\gamma u_+ + \gamma u_-)^2},$$

ce qui dans un assez large domaine de concentrations peut s'écrire

$$\Delta R = K'n.$$

De ces considérations, on voit que la variation de résistance  $\Delta R$  de la cellule de conductimétrie est proportionnelle aux nombres de molécules de bioxyde de carbone combinées à la potasse.

Nous avons déterminé et tracé la courbe expérimentale  $\Delta R = f_{(n)}$ . Dans nos conditions expérimentales  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 0,1 \text{ l}$ ,  $K = 1,15$ ,  $\gamma = 10^{-2} \text{ N}$ . La courbe obtenue est assimilable à une droite passant par l'origine. La pente mesurée est égale à  $47.10 \Omega \cdot \text{mole}^{-1}$ .

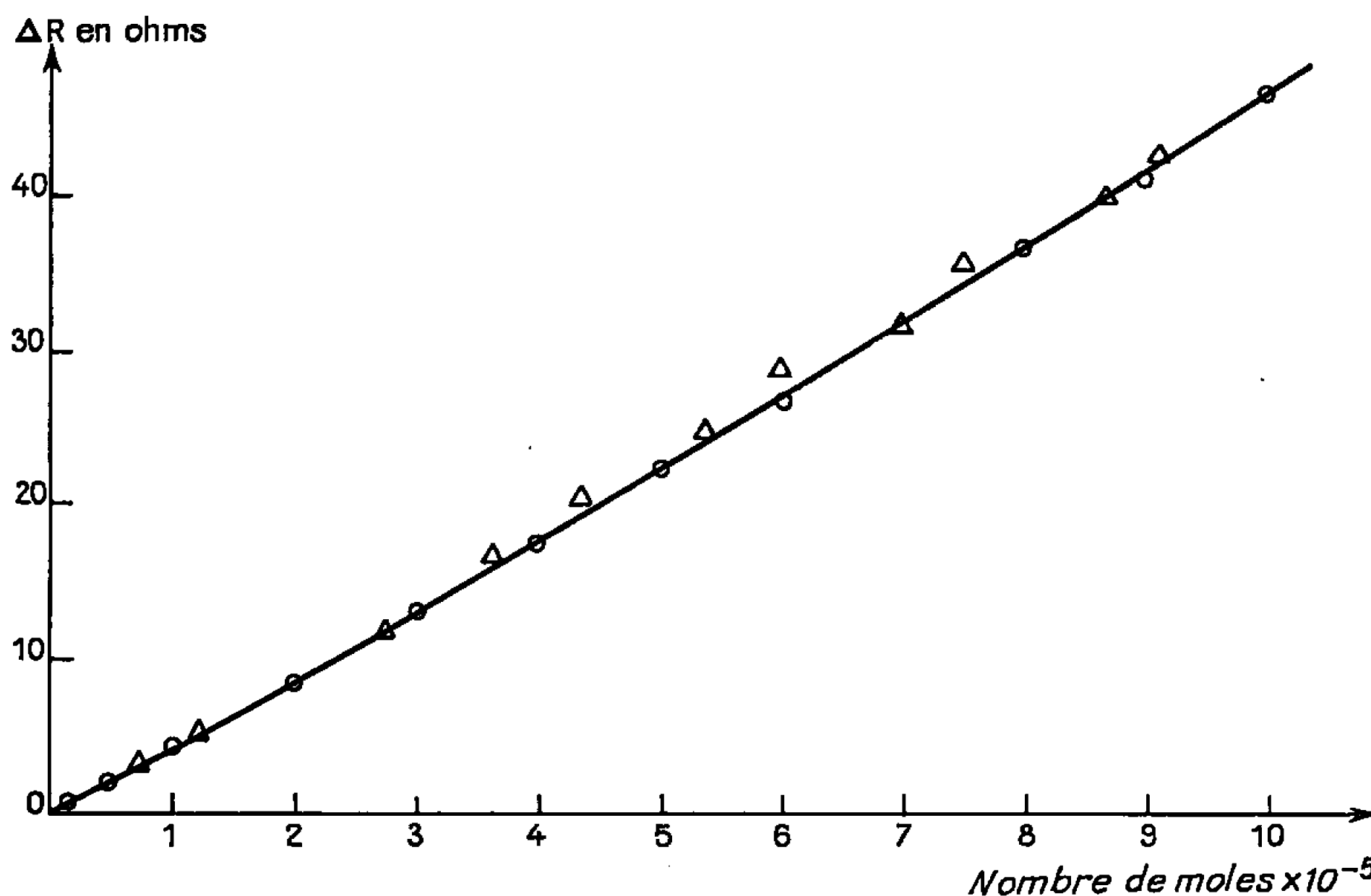
On peut calculer théoriquement la pente de la courbe  $\Delta R = f_{(n)}$  en remplaçant  $u_+$ ,  $u_-$  et  $u'$  par leurs valeurs et en assimilant la mobilité des ions à la concentration  $10^{-2} \text{ N}$  à celle des dilutions infinies [degré d'ionisation d'une solution de potasse  $10^{-2} \text{ N} = 0,96$  (<sup>1</sup>)]. On a

$$\frac{\Delta R}{n} = \frac{1000 K}{V\gamma^2} \frac{2\Lambda_{x-} - 2\Lambda'_{x-}}{(\Lambda_{x+} + \Lambda_{x-})^2},$$



$\Lambda_{x+}$ ,  $\Lambda_{x-}$ ,  $\Lambda'_{x-}$  étant les conductibilités équivalentes limites respectives des ions  $K^+$ ,  $OH^-$  et  $1/2 CO_3^{2-}$ .

Les valeurs des conductibilités équivalentes limites de  $K^+$  et  $OH^-$  à 25°C sont connues avec précision  $\Lambda_{x+} = 73,5 \Omega^{-1} \cdot cm^2$  et  $\Lambda_{x-} = 197,6 \Omega^{-1} \cdot cm^2$ . Pour l'ion  $CO_3^{2-}$ , nous avons été conduits à déterminer expérimentalement sa valeur, les valeurs trouvées dans la littérature étant très différentes :  $69,3 \Omega^{-1} \cdot cm^2$  <sup>(2)</sup>,  $60 \Omega^{-1} \cdot cm^2$  <sup>(2)</sup> et  $70 \Omega^{-1} \cdot cm^2$  <sup>(4)</sup>. Les résultats obtenus nous ont permis de trouver  $62,5 \Omega^{-1} \cdot cm^2$ , valeur très voisine de celle donnée par M. Quintin <sup>(3)</sup>.



$\triangle$ , courbe expérimentale;  $\circ$ , courbe calculée.

Dans la dernière expression de  $\Delta R/n$  en remplaçant les lettres par leurs valeurs, on trouve

$$\frac{\Delta R}{n} = 43 \cdot 10^4 \Omega \cdot mole^{-1}.$$

Ce chiffre est légèrement différent de celui trouvé expérimentalement. En prenant l'équation complète, toujours avec l'hypothèse  $u_+ = Cte$ ,  $u_- = Cte$  et  $u' = Cte$ , on aboutit à une équation de la forme

$$(1) \quad \Delta R = \frac{Kn}{K' - K''n}.$$

Dans notre cas cette hyperbole, toujours croissante, a pour axes  $\Delta R = -424 \Omega$ , sans signification physique, et  $n = 10^{-3} mole$ .

Sur la figure 1 nous donnons la courbe expérimentale et la courbe calculée d'après l'équation (1). On voit que la coïncidence est presque parfaite, les écarts restent très faibles.



La bonne concordance entre les résultats expérimentaux et le calcul théorique nous permet de conclure à la possibilité d'application de cette méthode au microdosage conductimétrique du bioxyde de carbone.

Il a été ainsi possible de réaliser le dosage à 1 % près de quantités de bioxyde de carbone injectées dans la cellule de mesure comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$  moles.

Les frontières du domaine d'application de la méthode peuvent être aisément modifiées en faisant varier soit le volume de la solution alcaline soit la concentration de celle-ci.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) S. GLASSTONE, *Électrochimie des solutions*, F. Alcan, Paris, 1936.

(<sup>2</sup>) C. A. HAMPEL, *Encyclopedia of electrochemistry*, Chapman, London, 1964.

(<sup>3</sup>) M. QUINTIN, *Techniques électrochimiques appliquées à l'étude des solutions*, C. D. U. et S. E. D. E. S., Paris, 1959, p. 122.

(<sup>4</sup>) B. CONWAY, *Electrochemical Data*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1952, p. 145.

(Département Chimie, Conservatoire National des Arts et Métiers,  
292, rue Saint-Martin, Paris, 3<sup>e</sup>.)



ÉLECTROCHIMIE. — *La diffusion « Karpen » au contact métal-électrolyte et la thermodynamique.* Note (\*) de M. MATHIEU MARINESCO, transmise par M. Louis Néel.

C'est V. Karpen qui a montré pour la première fois, dans une Note (1) l'incompatibilité d'un équilibre statistique, à la surface de séparation métal-électrolyte, et de la loi des masses et de la loi de la répartition des particules entre les deux phases, si l'on admet l'hypothèse qu'entre métal et électrolyte il y a non seulement un échange d'ions, mais aussi un échange d'électrons.

Mais si à la date à laquelle V. Karpen a publié sa Note, la présence de l'électron solvaté en solution n'était qu'une hypothèse, vérifiée indirectement dans ses conséquences, aujourd'hui cette présence ne fait plus de doute étant confirmée directement par l'expérience [(2), (3)].

Il s'ensuit qu'un échange d'électrons à travers la surface de séparation métal-électrolyte est tout aussi certaine que l'est l'échange d'ions, échange sur lequel repose la théorie de Nernst sur la production de la f. é. m. de contact.

Dans les conditions d'un double échange de particules (ions et électrons) la d. d. p. entre métal et électrolyte ne peut se produire, ainsi que le démontre V. Karpen (4) qu'à la suite de l'établissement d'un régime cinétique permanent, consistant, suivant un mouvement ordonné perpendiculaire à la surface de séparation des deux phases, en un flux continu de diffusion des cations et d'électrons, dans un sens, compensé par un flux égal d'atomes neutres dans le sens contraire, accompagné d'une dissociation continue d'atomes neutres dans l'un des milieux et leur reconstitution dans l'autre milieu.

C'est grâce à ce régime que, par la modification apportée à la concentration des ions et électrons au voisinage immédiat de la surface de séparation, s'établit la d. d. p. entre métal et électrolyte, d. d. p. dont les valeurs calculées s'approchent bien plus des résultats de mesures que ne le font les valeurs calculées d'après les expressions données par la théorie de Nernst.

Pour la description détaillée de ce régime, nous renvoyons le lecteur aux travaux originels de V. Karpen.

Nous nous proposons, dans ce qui suit, d'apporter des preuves à l'appui de l'existence de la diffusion « Karpen » en montrant que, contrairement à la théorie de Nernst, fondée sur l'hypothèse de l'équilibre statistique des ions, elle permet d'établir la relation entre l'énergie produite par une pile, siège de ce même phénomène de diffusion et l'énergie développée par la réaction chimique, telle que cette relation est établie par la thermodynamique, suivant la formule bien connue :

$$E = Q + T \frac{dE}{dT} .$$



Il s'agit donc d'une démonstration cinétique de l'expression de la f. é. m. d'une pile réversible, expression obtenue par l'application des principes de la thermodynamique.

Considérons à cet effet, une pile Daniel, ayant comme électrodes une lame en cuivre et une autre en zinc, les électrolytes étant des solutions normales de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc.

Les f. é. m.  $E_c$ ,  $E_z$  et les d. d. p.  $V_c$ ,  $V_z$  des électrodes par rapport aux solutions respectives, mesurées en volts, joules par coulomb, sont données, suivant V. Karpen, par les relations :

$$(1) \quad E_c = V_c = 0_c - \frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m - c}{[Cu^{++}]_s + c'} = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m - 2c}{[e]_s + 2c'}.$$

Avec une formule analogue pour l'électrode de zinc en remplaçant  $0_c$ ,  $Cu^{++}$ ,  $c$ ,  $c'$   $[e]_s^c$  par  $0_z$ ,  $Zn^{++}$ ,  $z$ ,  $z'$ ,  $[e]_s^z$ .

On a pour l'électrode de cuivre :

$0_c$ , travail mécanique nécessaire pour faire passer un *équivalent* électrochimique de cations  $Cu^{++}$ , du métal dans l'électrolyte;

$\tau$ , travail mécanique pour faire passer un équivalent électrochimique d'électrons du métal dans l'électrolyte;

(le même pour tous les métaux et électrolytes dont les concentrations ne s'éloignent pas trop des concentrations normales);

$[Cu^{++}]_m$ ,  $[Cu^{++}]_s$ , concentrations respectives des ions de cuivre dans le métal et l'électrolyte;

$[Cu^{++}]_m - c$ ,  $[Cu^{++}]_s + c'$ , concentrations des ions de cuivre au voisinage de la surface de séparation, côté métal et côté électrolyte;

$[e]_m$ ,  $[e]_s^c$ , concentration des électrons dans le métal (la même pour tous les métaux) et dans l'électrolyte;

Nous prenons :  $RT = 0,025$  V.

Les notations sont analogues pour l'électrode de zinc.

*Observation.* — C'est à la suite de la diffusion « Karpen » que les concentrations des corpuscules au *voisinage de la surface de séparation* sont différentes des concentrations de ces mêmes corpuscules dans la masse du métal et de celle de l'électrolyte.

Si l'on néglige la d. d. p. au contact des deux solutions et à la soudure des métaux, la f. é. m. de la pile est

$$(2) \quad E = E_c - E_z = V_c - V_z = 0_c - 0_z - \frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m - c}{[Cu^{++}]_s + c'} \frac{[Zn^{++}]_s + z'}{[Zn^{++}]_m - z}.$$

Mais on a, d'une manière générale :

$$0 + \tau = q,$$

où  $q$  = chaleur de neutralisation du cation par l'électron, dans le milieu considéré.



Pour le cas qui nous intéresse, nous aurons donc

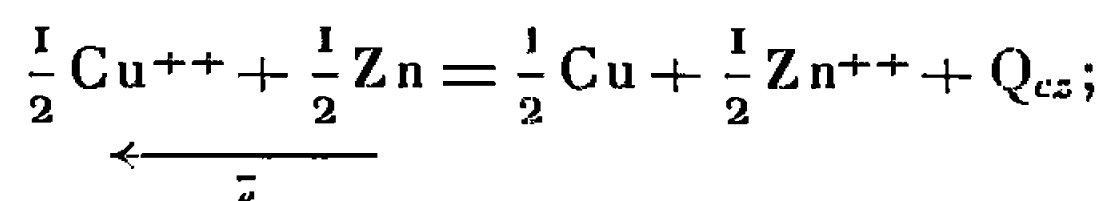
$$(3) \quad \theta_c + \tau = q_c, \quad \theta_z + \tau = q_z.$$

En effet, quand un équivalent de cations s'unit à un équivalent d'électrons, dans le liquide où ils se trouvent, pour donner l'atome neutre, presque dépourvu d'énergie potentielle, la chaleur développée  $q$  doit être égale à la somme des énergies potentielles disparues.

Des relations (3) on tire

$$\theta_c - \theta_z = q_c - q_z = Q_{cz}.$$

La différence entre la chaleur de neutralisation de l'ion de  $\text{Cu}^{++}$  et celle de l'ion de  $\text{Zn}^{++}$  égale à la chaleur d'ionisation de l'atome de zinc, est justement la chaleur développée par la réaction à l'intérieur de la pile, par le passage de l'électron de l'atome de zinc à l'ion de cuivre, suivant la relation :



l'expression (3) devient donc :

$$(4) \quad E = Q_{cz} - RT \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m - c}{[\text{Cu}^{++}]_s + c'} \frac{[\text{Zn}^{++}]_s + z'}{[\text{Zn}^{++}]_m - z}.$$

Le terme en  $RT/2$  figurant dans l'équation (1) et le terme correspondant pour le zinc représentent les chaleurs absorbées aux électrodes Cu, Zn, du milieu environnant, à la suite de la détente des ions respectifs, et le terme en  $RT$  dans la relation (4) représente la chaleur absorbée par la pile quand elle débite un coulomb. Il représente, en même temps, la variation de la f. é. m. avec la température, si l'on suppose  $Q_{cz}$  indépendant de cette grandeur.

L'expression (4) s'identifie immédiatement avec l'expression thermodynamique :

$$E = Q_{cz} + T \frac{dE}{dT}$$

en remplaçant le coefficient de température  $dE/dT$  de cette expression par le coefficient de  $-2T$  dans la formule (4).

On constate en effet qu'en donnant dans ce terme aux concentrations les valeurs indiquées par V. Karpen (<sup>3</sup>), on trouve un coefficient de température de 0,000034 qui est précisément celui de la pile Daniel.

Nous obtenons ainsi, non seulement une preuve qualitative de la validité des expressions (1) et (2) et par suite de l'existence de la diffusion « Karpen » mais en même temps, une vérification quantitative de son existence.

Au surplus, cette démonstration cinétique de la formule de la f. é. m. donnée par la thermodynamique, donne l'explication du fait, non encore éclairci dans la littérature, que le coefficient de température est souvent très petit, ou, ce qui revient au même, que le principe de Berthelot est approximativement exact.



En effet, le fait que ce coefficient de température soit souvent très petit est dû, d'une part à la petitesse de la constante  $R = 8,6 \cdot 10^{-3}$  et, d'autre part, au fait que les concentrations des cations dans le métal et l'électrolyte sont voisines l'une de l'autre.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) N. V. KARPEN, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 484.

(<sup>2</sup>) E. J. HART, *Science*, 146, n° 3640, 1964, p. 19-25.

(<sup>3</sup>) M. MARINESCO, *Comptes rendus*, 262, 1966, p. 307.

(<sup>4</sup>) V. KARPEN, *Acad. Roum. Bul. Sect. Sci.*, 12, n° 1, 1926, p. 1.

(<sup>5</sup>) V. KARPEN, *Fenomene și teorii noi in Electrochimie și Chim. Fizică*, Edit. Acad. R. P. R., 1957.

(Rue Iulius Fucic 27, raion 1 mai,  
Bucarest, Roumanie.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la structure sur la variation du frottement intérieur des métaux ferromagnétiques avec l'amplitude des oscillations.*  
Note (\*) de MM. BERNHARD F. ROTHENSTEIN, CORNEL ANGREL et MIHCEA LUPULESCU, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'influence de l'amplitude des oscillations sur le frottement intérieur des métaux ferromagnétiques a conduit à la conclusion que ce dernier présente un maximum pour une certaine valeur de l'amplitude [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)].

Dans tous ces travaux, les métaux et les alliages ferromagnétiques étudiés ont été maintenus à une température relativement élevée avant d'être montés dans le pendule de torsion. J. D. Fast (<sup>4</sup>) a mis en évidence la sensibilité du maximum par rapport à une déformation plastique de torsion, qui réduit sa grandeur et le déplace vers les amplitudes plus grandes, tandis que G. Sumner et K. M. Entwistle (<sup>2</sup>) ont montré sa sensibilité à la trempe, au vieillissement et à la décarburation.

Une synthèse des résultats obtenus est donnée dans le tableau suivant :

Métal étudié.	Température du traitement thermique préalable (°C).	Amplitude de la déformation qui assure le maximum du frottement intérieur (rd).	Grandeur du maximum de frottement intérieur $Q^{-1}$ (contribution ferromagnétique).	Fréquence des oscillations (Hz), référence bibliographique.
Fer Armco recuit.....	—	$3 \cdot 10^{-3}$	0,02	12-17 ( <sup>1</sup> )
Nickel.....	—	2,5 »	0,014	— ( <sup>1</sup> )
Ferronickel (46 % Ni)....	—	1 »	0,008	— ( <sup>1</sup> )
Fer.....	650	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,003	18,7 ( <sup>2</sup> )
Nickel Inco A.....	1000	$3 \cdot 10^{-5}$	0,09	2,5 ( <sup>3</sup> )
Fer Ferrovac.....	1000	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,03	2,5 ( <sup>3</sup> )

Nous étudions dans cette Note la sensibilité structurale du maximum. Nous avons montré [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)] que les métaux et les alliages ferromagnétiques obtenus par voie électrolytique présentent un frottement intérieur sensible à l'état d'aimantation seulement après un traitement thermique à des températures relativement réduites, qui est accompagné d'un agrandissement considérable des grains (<sup>8</sup>).

Les éprouvettes consistent en un fil de cuivre (1,4 mm de diamètre) traité durant 24 h à 400°C et puis revêtu par voie électrolytique d'une couche de nickel (50  $\mu$ m d'épaisseur) dans un bain ayant la composition suivante :

SO <sub>4</sub> Ni 6H <sub>2</sub> O.....	8,8 g/l
BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> .....	12,0 »
Saccharine.....	0,83 »
pH 2,8.....	$j = 0,6 \text{ A/dm}^2$



Le frottement intérieur a été mesuré à l'aide d'un pendule de Kê<sup>(\*)</sup> par l'enregistrement des amplitudes successives des oscillations amorties. L'état d'aimantation de l'éprouvette a été modifié à l'aide d'une bobine coaxiale et sa température à l'aide d'un four non inductif. La fréquence des oscillations égalait 1 Hz et le frottement intérieur a été mesuré à la température ambiante.

La dépendance du frottement intérieur par rapport à l'amplitude des oscillations a été déterminée à l'état de saturation magnétique, à l'état désaimanté et à l'état d'aimantation rémanente. La différence entre le frottement à l'état désaimanté et le frottement intérieur à l'état de satu-

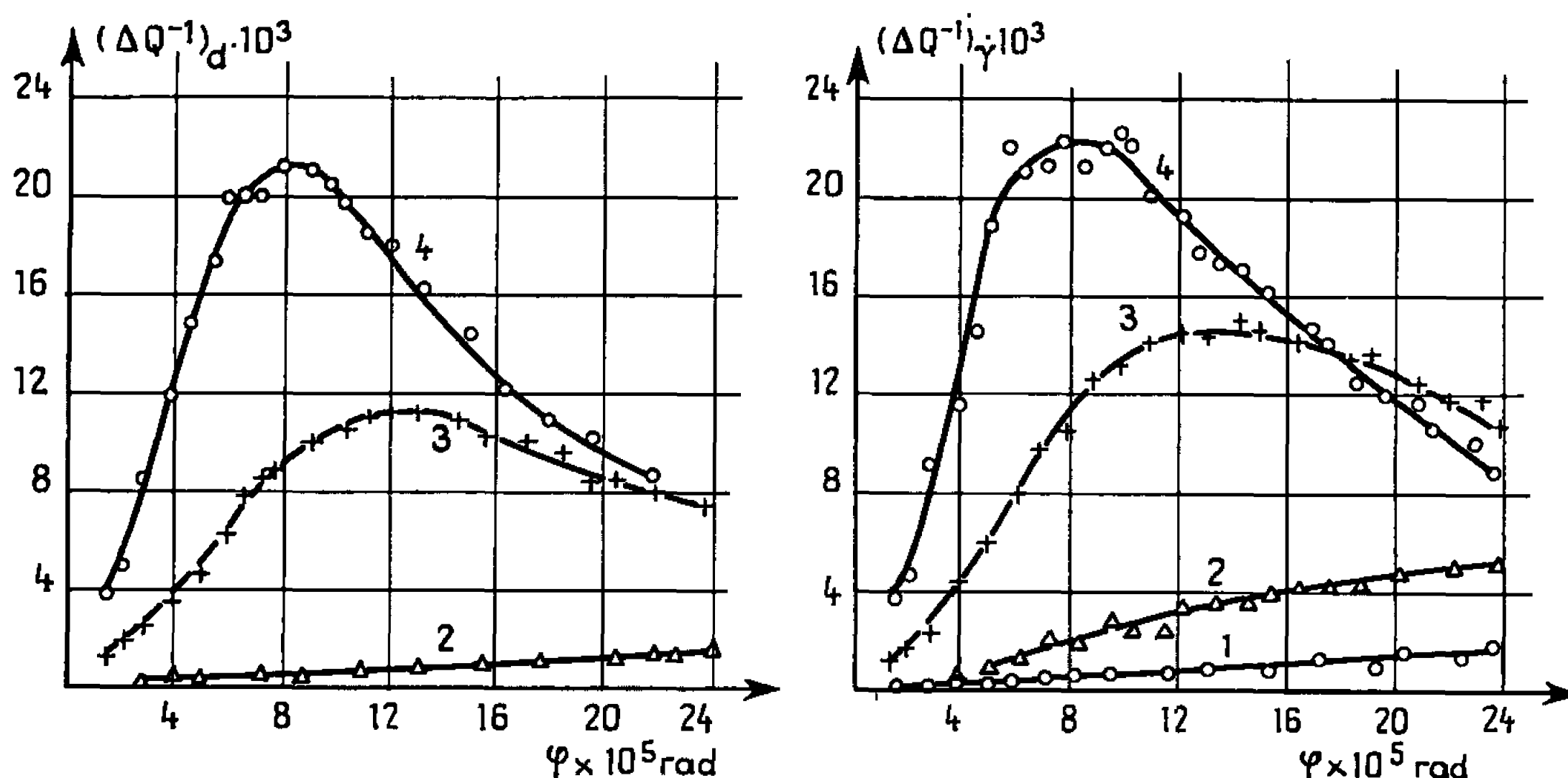


Fig. 1. — Influence de l'amplitude des oscillations de torsion sur  $(\Delta Q^{-1})_a$  et  $(\Delta Q^{-1})_r$  après les différents traitements thermiques.  
1, 100°C; 2, 200°C; 3, 250°C; 4, 300°C.

ration magnétique donne la contribution ferromagnétique au frottement intérieur à l'état désaimanté  $(\Delta Q^{-1})_a$  tandis que la différence entre le frottement intérieur à l'état d'aimantation rémanente et le frottement intérieur à l'état de saturation magnétique donne la contribution ferromagnétique au frottement intérieur à l'état d'aimantation rémanente  $(\Delta Q^{-1})_r$ . Les déterminations ont été faites après le revêtement électrolytique et après des traitements thermiques de 3 h à 100, 200, 250 et 300°C.

Nous montrons dans la figure 1 la dépendance du  $(\Delta Q^{-1})_a$  et du  $(\Delta Q^{-1})_r$  par rapport à l'amplitude des oscillations de torsion après les différents traitements thermiques. La figure 2 donne la dépendance de  $(\Delta Q^{-1})_a$  et de  $(\Delta Q^{-1})_r$  par rapport à l'amplitude des oscillations de torsion, après les différents traitements thermiques dans un champ magnétique continu qui assure la saturation magnétique.



L'amplitude de la déformation de torsion a varié entre  $2,5 \cdot 10^{-5}$  et  $2,6 \cdot 10^{-5}$  rd. Les résultats obtenus fournissent les conclusions suivantes concernant le frottement intérieur du nickel obtenu par voie électrolytique :

— Après tous les traitements thermiques le frottement intérieur à l'état d'aimantation rémanente est plus grand qu'à l'état désaimanté.

— Le frottement intérieur à l'état désaimanté ne présente une composante ferromagnétique qu'après le traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$ .

— Le maximum du frottement intérieur se produit dans l'intervalle des amplitudes utilisées seulement après le traitement thermique à  $250^\circ\text{C}$ ,

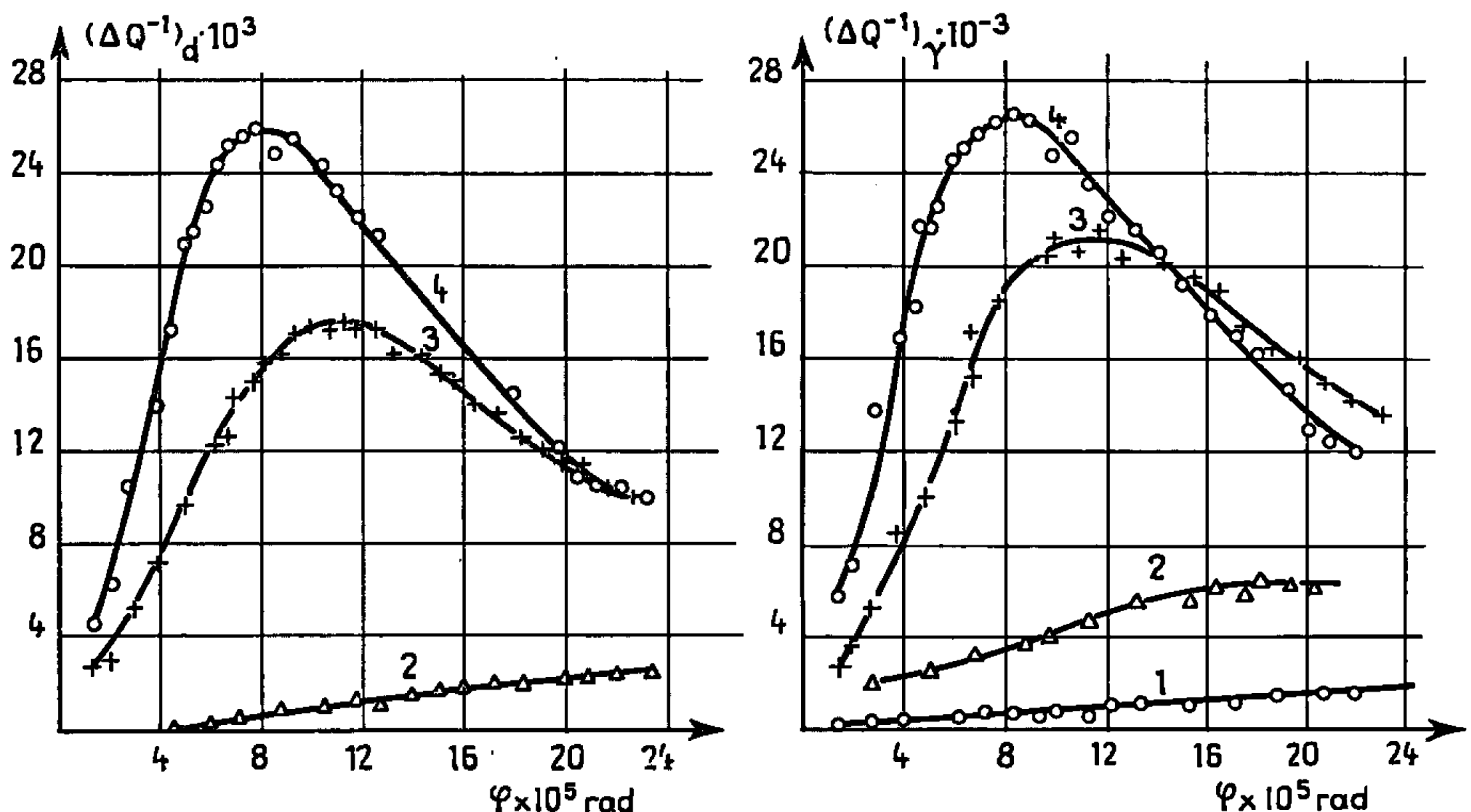


Fig. 2. — Influence de l'amplitude des oscillations de torsion sur  $(\Delta Q^{-1})_a$  et  $(\Delta Q^{-1})_r$  après les différents traitements thermiques dans un champ magnétique continu saturant. 1,  $100^\circ\text{C}$ ; 2,  $200^\circ\text{C}$ ; 3,  $250^\circ\text{C}$ ; 4,  $300^\circ\text{C}$ .

et a lieu pour une amplitude de la déformation égale à  $1,1 \cdot 10^{-5}$  rd. Le traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  réduit cette amplitude à  $8 \cdot 10^{-6}$  rd.

— Le traitement thermique en champ magnétique saturant conduit à des valeurs plus grandes pour le maximum du frottement intérieur mais fournit les mêmes valeurs pour l'amplitude qui assure le maximum, que le traitement thermique dans l'absence du champ.

— La grandeur du maximum du frottement intérieur après le traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  est  $(\Delta Q^{-1})_{a,\max} = 0,011$  et  $(\Delta Q^{-1})_{r,\max} = 0,0150$ . Après le traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  dans un champ magnétique saturant  $(\Delta Q^{-1})_{a,\max} = 0,0176$  et  $(\Delta Q^{-1})_{r,\max} = 0,0210$ .

Le déplacement du maximum vers les amplitudes plus réduites avec l'accroissement de la température du traitement thermique peut être



expliqué par la réduction des tensions internes, en concordance avec le mécanisme proposé par Entwistle <sup>(2)</sup> pour le déplacement des parois de Bloch dans le champ des tensions internes modifiées par la déformation extérieure.

Le frottement intérieur à l'état d'aimantation rémanente est plus grand qu'à l'état désaimanté parce que les parois de Bloch sont disposées dans le premier état dans des positions moins stables que dans le deuxième.

L'amplitude qui assure le maximum du frottement intérieur et la grandeur du maximum du frottement intérieur égalent presque les valeurs obtenues par Van Neste et Dubé <sup>(3)</sup> avec Nickel Inco A traité à 1000°C.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(1) CH. BOULANGER, *Physica*, 14, 1949, p. 266.

(2) G. SUMNER et K. M. ENTWISTLE, *J. Iron Steel Inst.*, 192, 1959, p. 2235.

(3) A. VAN NESTE et A. DUBÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4024.

(4) J. D. FAST, *Métaux, Corrosion, Industries*, 36, 1961, p. 383.

(5) J. D. FAST, *Métaux Corrosion, Industries*, 36, 1961, p. 431.

(6) B. F. ROTHENSTEIN et A. POLICEC, *Z. Physik*, 183, 1965, p. 234.

(7) B. F. ROTHENSTEIN et A. POLICEC, *Z. Physik*, 187, 1965, p. 6.

(8) T. S. KÊ, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 533.

(9) J. C. LLOYD et R. S. SMITH, *Can. J. Phys.*, 40, 1962, p. 452.

(Institut Agronomique de Timișoara,  
Laboratoire de Physique, Timișoara, Roumanie.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la résistivité des alliages fer-nickel désordonnés et ordonnés.* Note (\*) de MM. **ANDRÉ MARCHAND**, **PHILIPPE BROSSON** et **DANIEL DAUTREPPE**, transmise par M. Louis Néel.

On donne les courbes expérimentales relatives à la résistivité en fonction de la température d'alliages de degré d'ordre donné. L'étude de ces courbes met en évidence une modification des contributions magnétique et de vibration de réseau suivant le degré d'ordre de l'alliage.

Les alliages de fer-nickel présentent, dans le domaine 35 à 70 % de nickel, une transition ordre-désordre mise en évidence grâce à l'accélération du processus de diffusion par l'irradiation aux neutrons ou aux électrons [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. L'état ordonné est du type FeNi (L 1<sub>0</sub>) et la température critique varie entre 250 et 370°C, quand la concentration de nickel passe de 37 à 70 % (<sup>3</sup>).

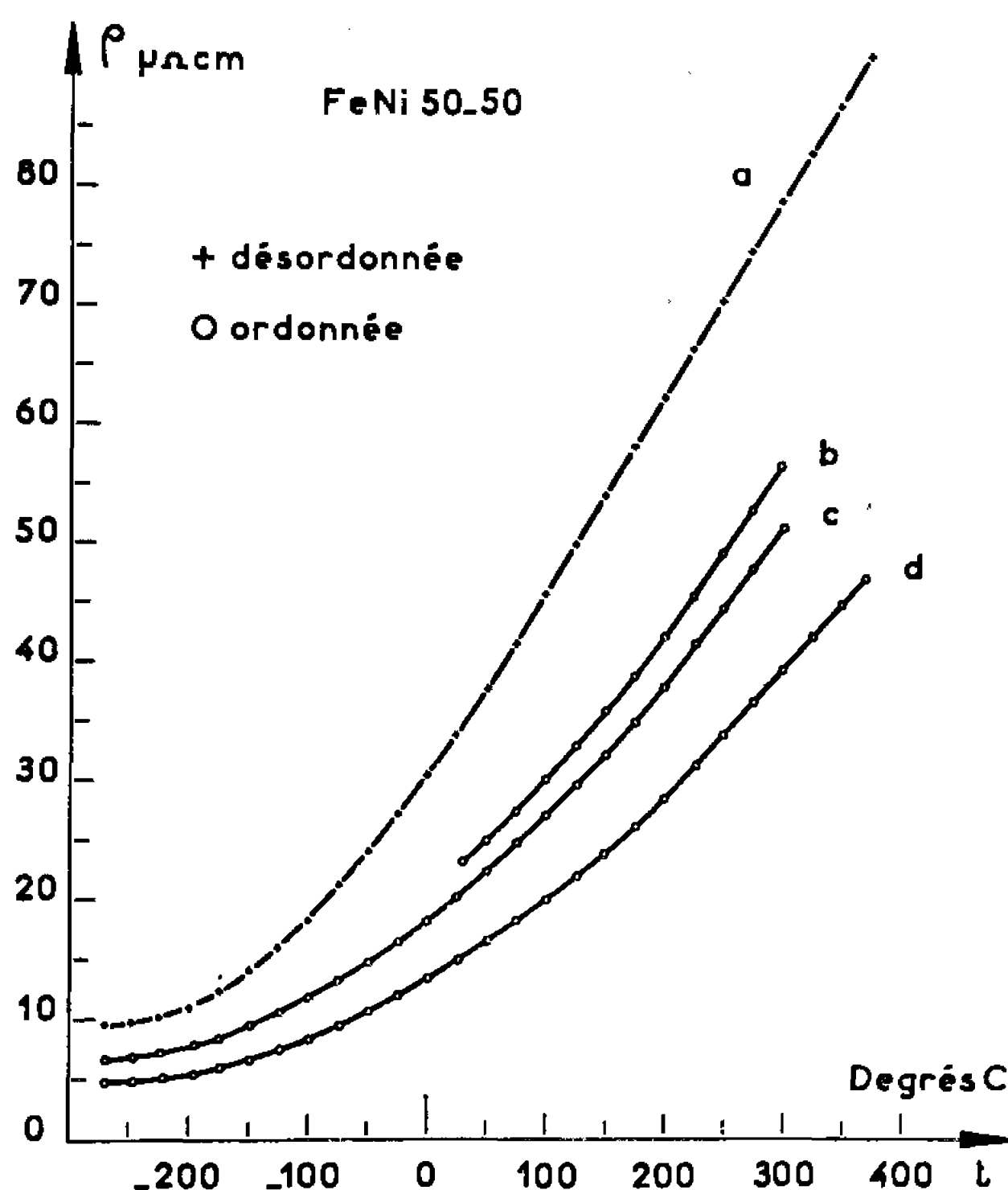


Fig. 1. — Courbes de résistivité en fonction de la température d'échantillons FeNi 50-50 de différents degrés d'ordre :

- (a) échantillon désordonné;
- (b) échantillon ordonné à 250°C sous flux intégré de  $1,2 \cdot 10^{18}$  n. v. t.;
- (c) échantillon ordonné à 250°C sous flux intégré de  $2,4 \cdot 10^{18}$  n. v. t.;
- (d) échantillon ordonné à 250°C et lentement refroidi en pile jusqu'à 180° pendant une irradiation totale de  $2,2 \cdot 10^{19}$  n. v. t. Le degré d'ordre est alors pratiquement le degré d'ordre maximal qu'il soit possible d'atteindre.



Nous avons étudié le comportement de la résistivité électrique de deux séries d'alliages, de compositions atomiques respectives FeNi (50-50 %) et FeNi (63-37 %), en fonction de la température pour des degrés d'ordre variables. Les températures critiques de ces alliages sont respectivement de 320 et 257°C.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 1 et 2. La diminution de résistivité due à l'ordre dans l'alliage à 50 % de nickel, dépend

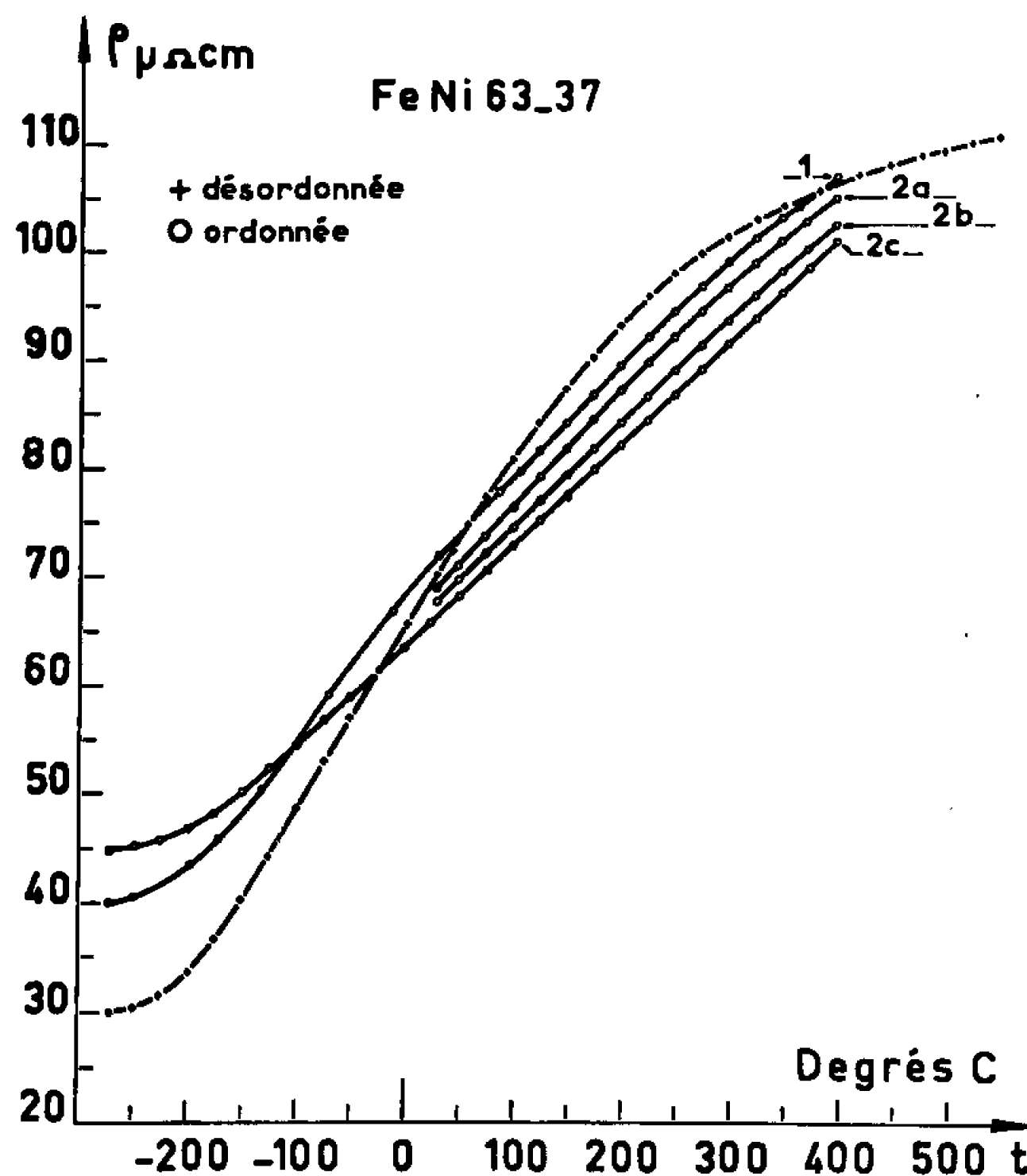


Fig. 2. — Courbes de résistivité en fonction de la température d'échantillons FeNi 63-37 de différents degrés d'ordre :

- 1 : ordonné à 260°C (ordre courte distance);
- 2 a : ordonné à 250°C sous flux intégré de  $1,2 \cdot 10^{18}$  n. v. t.;
- 2 b : ordonné à 250°C sous flux intégré de  $2,4 \cdot 10^{18}$  n. v. t.;
- 2 c : ordonné à 175°C.

fortement en valeur absolue de la température, puisque le rapport  $\rho_{\text{dés}}(T)/\rho_{\text{ord}}(T)$  est pratiquement constant. Il est donc indispensable d'associer à l'établissement de l'ordre, non seulement une variation de la résistivité résiduelle, mais également une variation des contributions magnétique et de vibration de réseau à la résistivité.

Figure 3 nous avons représenté les différentes contributions à la résistivité de l'alliage désordonné obtenues en appliquant la règle de Mathiessen et en supposant constante la contribution magnétique au-dessus de la



température de Curie. Cette analyse ne peut malheureusement pas être effectuée pour l'alliage ordonné, car il se désordonne très rapidement au-dessus de sa température de Curie. On voit que la résistivité de l'alliage ordonné est plus faible que la contribution magnétique à la résistivité de l'alliage désordonné. Bien que la croissance de la température de Curie avec l'ordre <sup>(4)</sup> déplace la contribution magnétique vers les hautes températures, cette modification n'est pas suffisante pour expliquer le comportement de  $\rho_{\text{ord}}(T)$ . Il faut donc envisager une décroissance importante de la densité d'état  $3d$  au niveau de Fermi lors de l'instauration de l'ordre.

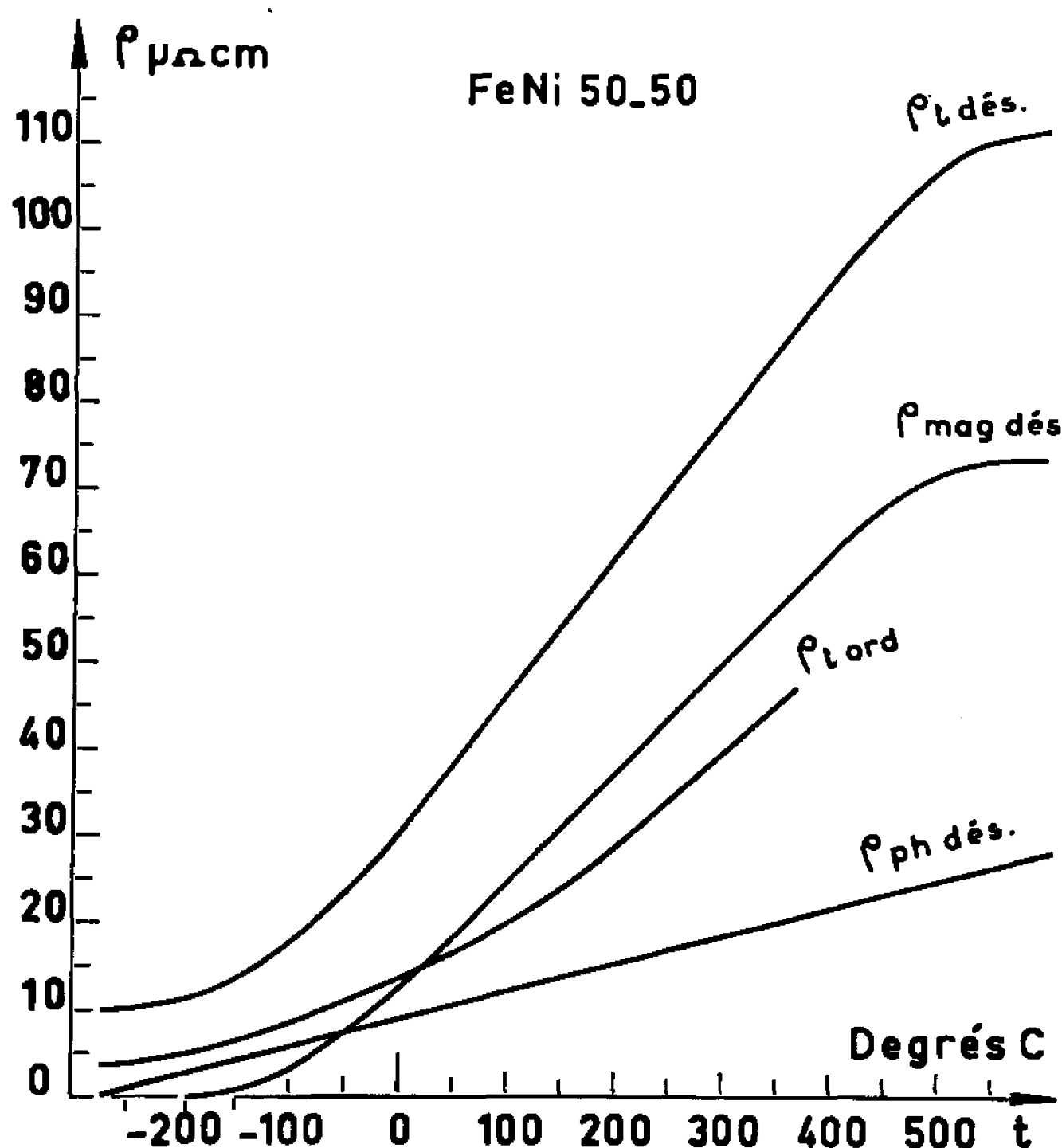


Fig. 3. — Détermination des contributions du désordre de spins  $\rho_{\text{mag}}$ , des phonons  $\rho_{\text{ph}}$  et de la résistivité résiduelle à la résistivité totale  $\rho_{\text{dés}}$  d'un alliage désordonné. Comparaison avec la résistivité totale  $\rho_{\text{ord}}$  d'un alliage ordonné.

L'alliage à 37 % de nickel a un comportement très différent. La résistivité résiduelle croît quand l'ordre augmente et la courbe  $\rho(T)$  devient rectiligne au voisinage de 300°C. Cette modification de courbure s'explique par la croissance très importante de la température de Curie observée. Il est, par contre, beaucoup plus difficile d'expliquer l'augmentation de résistivité résiduelle et la diminution de pente de  $\rho(T)$  uniquement en admettant une variation de la densité d'état  $3d$  lors de l'établissement de l'ordre. On pourrait peut-être envisager la création de gaps d'énergie supplémentaires par suite de l'apparition de nouvelles frontières de zones de Brillouin consécutives à l'établissement de l'ordre. Des expériences de



chaleur spécifique électronique sont en cours pour permettre d'étudier les modifications de structure de bande.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) J. PAULEVÉ, D. DAUTREPPE, J. LAUGIER et L. NÉEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 965.

(<sup>2</sup>) W. CHAMBRON, D. DAUTREPPE, L. NÉEL et J. PAULEVÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2037.

(<sup>3</sup>) A. MARCHAND et A. CHAMBEROD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3113.

(<sup>4</sup>) K. KREBS et A. MARCHAND, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966 (à paraître).

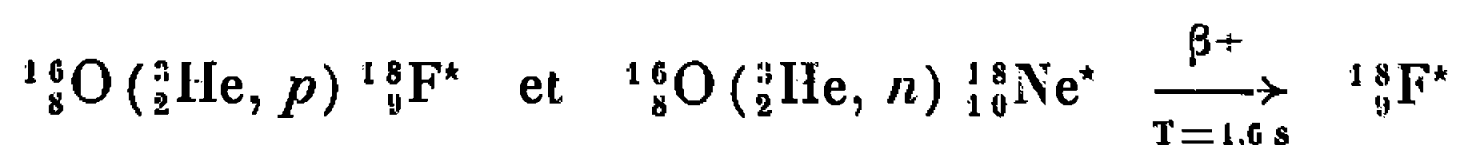
(Centre d'Études nucléaires de Grenoble,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'oxygène dans l'aluminium et le zirconium par irradiation dans les hélions 3*. Note (\*) de M. **PHILIPPE ALBERT**, M<sup>me</sup> **MICHÈLE DEYRIS** et M. **GILLES REVEL**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une étude des réactions nucléaires de l'aluminium, du zirconium, du fer, du cuivre, du chrome et du magnésium, produites par irradiation dans les hélions 3, nous avons défini les conditions qui permettent l'analyse non destructive de l'oxygène dans l'aluminium et le zirconium.

S. S. Markowitz et J. D. Mahony ont montré qu'il est possible de doser l'oxygène dans le thorium, le béryllium, l'or et le silicium par irradiation dans les hélions 3 accélérés [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. La probabilité d'obtenir les réactions



est maximale pour des hélions 3 de 7,5 MeV.

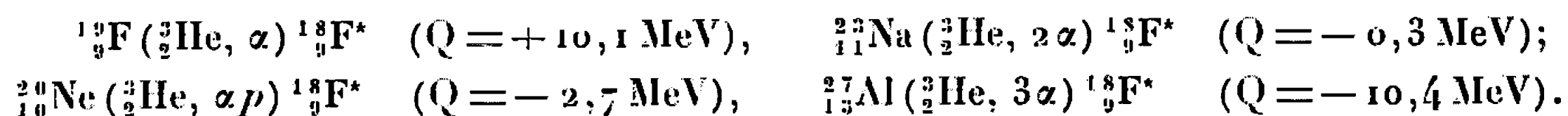
Nous avons d'abord irradié des empilements de feuilles minces de chaque métal étudié pour connaître les réactions nucléaires produites à différentes énergies sur le métal. Ces irradiations ont été faites dans les hélions 3 accélérés à une énergie de 30 MeV dans le Hilac (<sup>3</sup>).

Pour les échantillons d'aluminium et de zirconium nous avons également effectué des irradiations dans des hélions 3 de plus faibles énergies (10,8 et 14,7 MeV) accélérés dans un cyclotron isochrone à énergie variable (<sup>4</sup>).

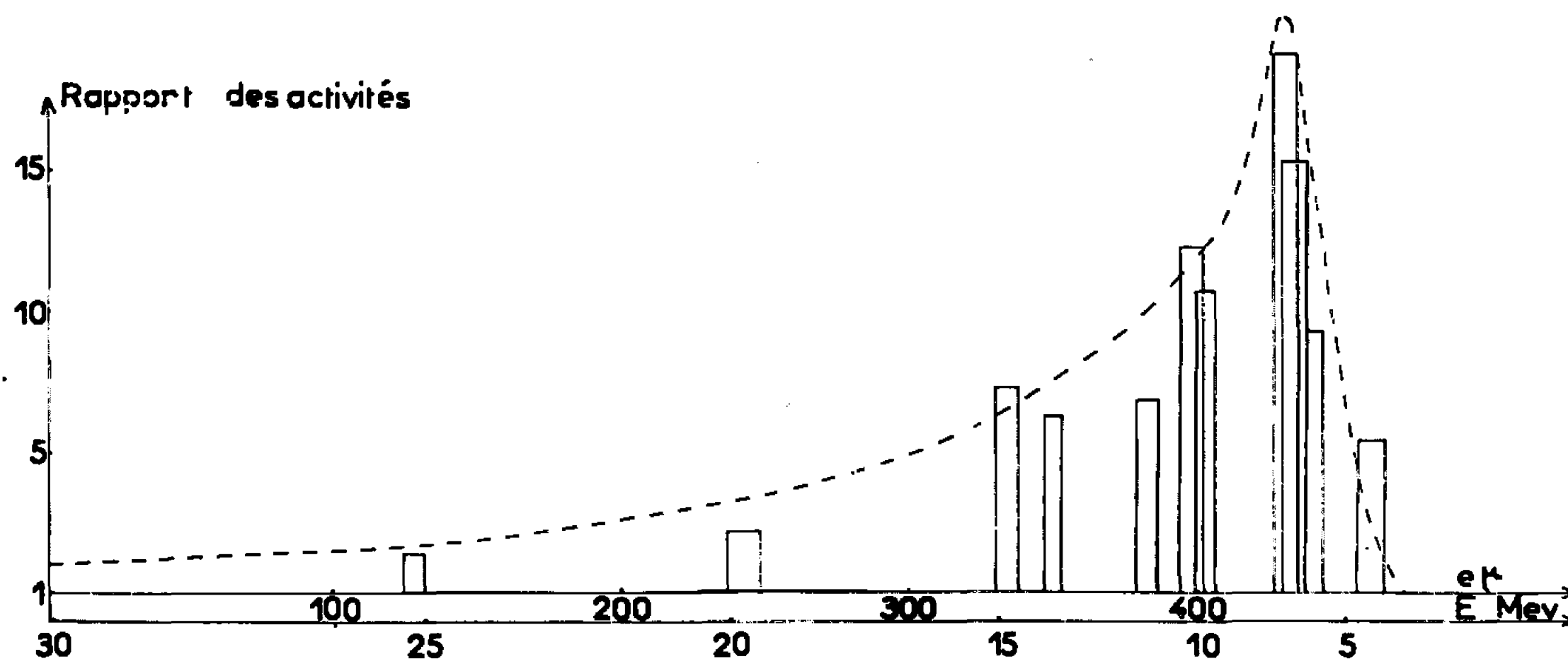
Nous avons constaté que même pour des hélions 3 de faibles énergies ( $E \leq 10$  MeV), l'irradiation du magnésium, du chrome, du fer et du cuivre produit des radioisotopes dont l'activité empêche le dosage non destructif de faibles concentrations d'oxygène. Par contre, nos expériences montrent qu'il est possible d'identifier de très faibles activités de  $^{18}\text{F}^*$  en irradiant l'aluminium et le zirconium dans des hélions 3 de 12 MeV. On peut donc envisager un dosage non destructif de l'oxygène dans ces métaux. Nous avons déjà décrit, dans une Note précédente (<sup>5</sup>), la méthode de calcul des teneurs au moyen de la notion d'épaisseur équivalente. Nous avons donc déterminé quelques points de la courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium en irradiant dans des faisceaux d'hélions 3 de 31, 18,5 et 14,7 MeV des feuilles de mylar intercalées entre des feuilles d'aluminium. Les points ainsi déterminés ne sont pas assez nombreux pour tracer avec précision la courbe d'activation, ils nous permettent cependant d'admettre, pour tous nos calculs, l'utilisation de la courbe de sections efficaces déterminées par Markowitz (<sup>1</sup>), nos points s'en écartant peu (15 à 20 % en moyenne) (*figure*). Cette courbe permet de définir un ordre de grandeur des concentrations en oxygène dans l'aluminium très pur.



S. S. Markowitz a relevé les réactions nucléaires dues aux hélions 3 de basses énergies qui produisent du fluor 18 :



L'étude des courbes de sections efficaces de l'oxygène et du fluor déterminées par Mahony <sup>(2)</sup> montre que pour une irradiation à 10 MeV, l'activité spécifique de l'oxygène est 16 fois plus grande que celle du fluor. Les échantillons d'aluminium que nous étudions dans ces expériences ont une teneur en fluor inférieure à  $0,5 \cdot 10^{-6}$ , ce qui représente  $0,03 \cdot 10^{-6}$  d'oxygène apparent. Ces mêmes échantillons ont une teneur en sodium inférieure à  $0,1 \cdot 10^{-6}$ . Le néon n'a jamais été dosé, mais les aluminiums de



Courbe d'activation de l'oxygène  
dans l'aluminium irradié par des hélions 3.

La ligne en traits interrompus est déduite de la courbe des sections efficaces de Markowitz et Mahony.

On porte en ordonnée la valeur du rapport : Activité en  ${}^{18}\text{F}^*$  du mica irradié derrière  $e$  microns/Activité en  ${}^{18}\text{F}^*$  du mica irradié devant l'aluminium ( $E = 30 \text{ MeV}$ ).

zone fondue ayant subi une fusion sous vide, il est peu probable qu'il soit présent à une teneur gênante. Seule la dernière réaction nucléaire est gênante, nous effectuons donc nos irradiations dans des faisceaux d'énergie inférieure au seuil de la réaction : 11,6 MeV.

Pour ces dosages, nous avons choisi les conditions suivantes : trois feuilles de mica ou de mylar très minces ( $5 \mu$ ) servant d'étalon sont placées devant une plaquette d'aluminium suffisamment épaisse pour absorber complètement le faisceau d'hélions 3. Seule la troisième feuille est conservée comme étalon. Les feuilles de mylar ont été utilisées pour les irradiations à faible intensité ( $0,010$  à  $0,200 \mu\text{A}$ ) au Hilac <sup>(3)</sup> et celles de mica pour les irradiations dans des faisceaux plus intenses ( $2,5 \mu\text{A}$ ) au cyclotron isochrone <sup>(4)</sup>. Ces deux types d'étalons ont été comparés dans une irradiation d'un empilement de ces feuilles; l'activité spécifique de l'oxygène



calculée est la même pour les deux étalons. Après l'irradiation on élimine par décapage  $20\ \mu$  de métal par face. La décroissance de la radioactivité de l'échantillon est suivie par comptages des  $\gamma$  émis en coïncidence par annihilation des  $\beta^+$ . Nous avons étudié des échantillons d'aluminium de trois qualités différentes : un métal de très haute pureté raffiné par double électrolyse, des échantillons de deux métaux purifiés par « zone fondue » dont l'un a été préparé en utilisant le métal de double électrolyse. Le tableau I donne les résultats de nos expériences :

TABLEAU I.

Métal.	Intensité et durée d'irradiation.	Énergie en MeV des hélions 3		Épaisseur équivalente ( $\mu$ ).	Teneur en $O_2\ 10^{-6}$ en poids.
		du faisceau.	à la surface de l'échan- tillon après décapage.		
Double électrolyse...	0,3 $\mu A$ 30 mn	10,8	8	46,8	$\leq 0,03$
	2,5 » 30 »	10,8	7,7	36,4	0,48
	0,2 » 60 »	30	8,5	529,4	$\leq 0,33$
Zone fondue 1.....	2,5 » 30 »	14,7	12	138,5	0,34
	0,3 » 60 »	30	8,2	486	$\leq 0,43$
Zone fondue 2.....	2,5 » 30 »	14,7	11,6	133,5	0,17
	2,5 » 30 »	14,7	12	138,5	0,10

En première approximation, il semble que la teneur en oxygène de nos échantillons soit inférieure à  $0,5 \cdot 10^{-6}$ .

Après avoir montré la possibilité de doser l'oxygène dans le zirconium, nous avons tracé une courbe d'activation approximative de l'oxygène dans ce métal en utilisant les valeurs de la courbe d'excitation de Markowitz et Mahony et les valeurs de la pénétration des hélions 3, dans le zirconium (<sup>7</sup>), calculées à différentes énergies. Le tableau II donne les résultats de nos premières expériences :

TABLEAU II.

Métal.	Intensité et durée d'irradiation.	Énergie en MeV des hélions		Épaisseur équivalente ( $\mu$ ).	Teneur en $O_2\ 10^{-6}$ en poids.
		du faisceau	à la surface de l'échan- tillon après décapage.		
Zr Kroll 423.....	2,5 $\mu A$ 5 mn	14,7	9,2	67,5	320
Zr Van Arkel H 51..	2,5 » 5 »	14,7	11,4	76,9	15 à 18
	2,5 » 5 »	14,7	11,3	75,8	7,7
Zr Van Arkel H 4...	2,5 » 5 »	14,7	11,8	102,6	95 à 120

L'échantillon de métal préparé par le procédé Kroll avait été analysé par une méthode classique (<sup>8</sup>) et sa teneur en oxygène était évaluée à  $360 \pm 50 \cdot 10^{-6}$ .



Les deux échantillons de zirconium purifiés par le procédé Van Arkel sont de très haute pureté. Leurs résistivités électriques et leurs duretés permettent de les classer en ordre de pureté relative <sup>(\*)</sup>. Les teneurs en oxygène que nous trouvons sont compatibles avec ces résultats. Dans nos conditions d'irradiation dans le vide du cyclotron nos échantillons sont parfois oxydés en surface. Nous avons donc limité volontairement la durée et l'intensité d'irradiation, la sensibilité des dosages étant très grande. Les éprouvettes irradiées sont découpées d'une épaisseur de 20  $\mu$ .

*En conclusion*, nous avons évalué la teneur maximale possible en oxygène de quelques échantillons d'aluminium de très haute pureté. Les concentrations trouvées sont particulièrement faibles et toutes inférieures à  $0,5 \cdot 10^{-6}$ . Nous avons dosé l'oxygène, également sans séparation chimique, dans trois échantillons de zirconium de puretés globales très différentes. Pour préciser ces résultats il sera nécessaire de déterminer avec une grande exactitude les courbes d'activation de l'oxygène dans l'aluminium et le zirconium en se plaçant dans les conditions d'irradiation choisies pour les dosages.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY, *Analytical Chemistry*, 34, mars 1962, p. 329.

(<sup>2</sup>) J. D. MAHONY, *Thèse*, Berkeley U. C. R. L. 11780, janvier 1965.

(<sup>3</sup>) PH. ALBERT, *Rapport de Mission au Lawrence Radiation Laboratory de Berkeley* (U. S. A.), septembre-octobre 1964, C. E. C. M.-C. N. R. S.

(<sup>4</sup>) Philips A. V. F. *Cyclotron, Nuclear Instrum. Meth.*, 18-19, 1962, p. 88-92; PH. ALBERT, *Rapport de Missions à Geldrop* (Hollande), juillet 1965-février 1966, C. E. C. M.-C. N. R. S.

(<sup>5</sup>) S. S. MARKOWITZ et J. M. HALL, U. C. R. L. 8618.

(<sup>6</sup>) M<sup>me</sup> M. DEYRIS et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1675.

(<sup>7</sup>) G. WILLIAMSON et J. C. BOUJOT, *Rapport C. E. A.*, n° 2.189, 1962.

(<sup>8</sup>) R. DURAND et F. NOUYRIGAT, *Rev. Mét.*, avril 1960, p. 347.

(<sup>9</sup>) L. RENUCCI, J. P. LANGERON et P. LEHR, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 699.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C.N.R.S.,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouvelles phases du système zinc-vanadium-oxygène.* Note (\*) de MM. JEAN GALT et PAUL HAGENMULLER, présentée par M. Paul Pascal.

L'action du zinc sur l'anhydride vanadique  $V_2O_5$  donne naissance à de nouvelles phases de type « bronze oxygéné », dont les domaines d'existence ont été précisés à  $630^\circ\text{C}$  :  $Zn_xV_2O_5$   $\alpha$  ( $0 < x \leq 0,03$ ), solution solide d'ions zinc dans  $V_2O_5$  ;  $Zn_xV_2O_5$   $\zeta$  ( $0,26 \leq x \leq 0,29$ ),  $Zn_{1+y}(V_2O_5)_2$  ( $0,84 \leq y \leq 1$ ). A celle-ci correspondent deux variétés allotropiques, l'une orthorhombique, de groupe spatial  $C_{2h}^{21}$  ou  $D_{2h}^{21}$  avec quatre motifs par maille, l'autre monoclinique, de groupe spatial  $C_2^2$ ,  $C_2^3$  ou  $C_2^4$  avec deux motifs par maille; leur point de transformation réversible est à  $660^\circ\text{C}$ .

Dans une Note récente relative au système aluminium-vanadium-oxygène, nous avons montré qu'à l'encontre de ce qui était généralement admis des phases de type « bronze oxygéné » étaient susceptibles de se former par insertion d'ions de degré d'oxydation supérieur à 1 dans un réseau de composition  $(V_2O_5)_n$ . Nous avons pu isoler en effet des phases inédites  $Al_xV_2O_5$   $\alpha$  orthorhombique et  $Al_xV_2O_5$   $\theta$  monoclinique, dans lesquelles les ions aluminium insérés comportent le degré d'oxydation 3 (<sup>1</sup>).

Il n'y avait aucune raison dans ces conditions de ne pas envisager l'existence de telles phases pour des ions insérés divalents. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier l'action du zinc métallique sur l'anhydride vanadique  $V_2O_5$ .

Les réactions étaient effectuées à  $630^\circ\text{C}$  soit en nacelle d'or sous courant d'azote R, soit en tube vycor scellé sous vide. Après 24 h de chauffe le produit obtenu était broyé et soumis au même traitement thermique.

Les produits obtenus étaient trempés. Aucune perte d'oxygène n'a été décelée par pesée.

Lorsqu'il est présent,  $VO_2$  est mis en évidence par A. T. D. grâce à sa transformation allotropique à  $68^\circ\text{C}$ , les autres phases sont décelées par analyse radiocristallographique.

La nature des phases obtenues dépend du rapport moléculaire  $x = Zn/V_2O_5$  des constituants initiaux. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure :

1°  $0 < x \leq 0,03$  : Une phase orthorhombique  $Zn_xV_2O_5$   $\alpha$  apparaît, isotype des variétés  $\alpha$  des bronzes  $Li_xV_2O_5$ ,  $Na_xV_2O_5$ ,  $Cu_xV_2O_5$ ,  $Ag_xV_2O_5$  et  $Al_xV_2O_5$ . On peut donc la considérer comme une solution solide de zinc dans la maille de  $V_2O_5$  [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)].

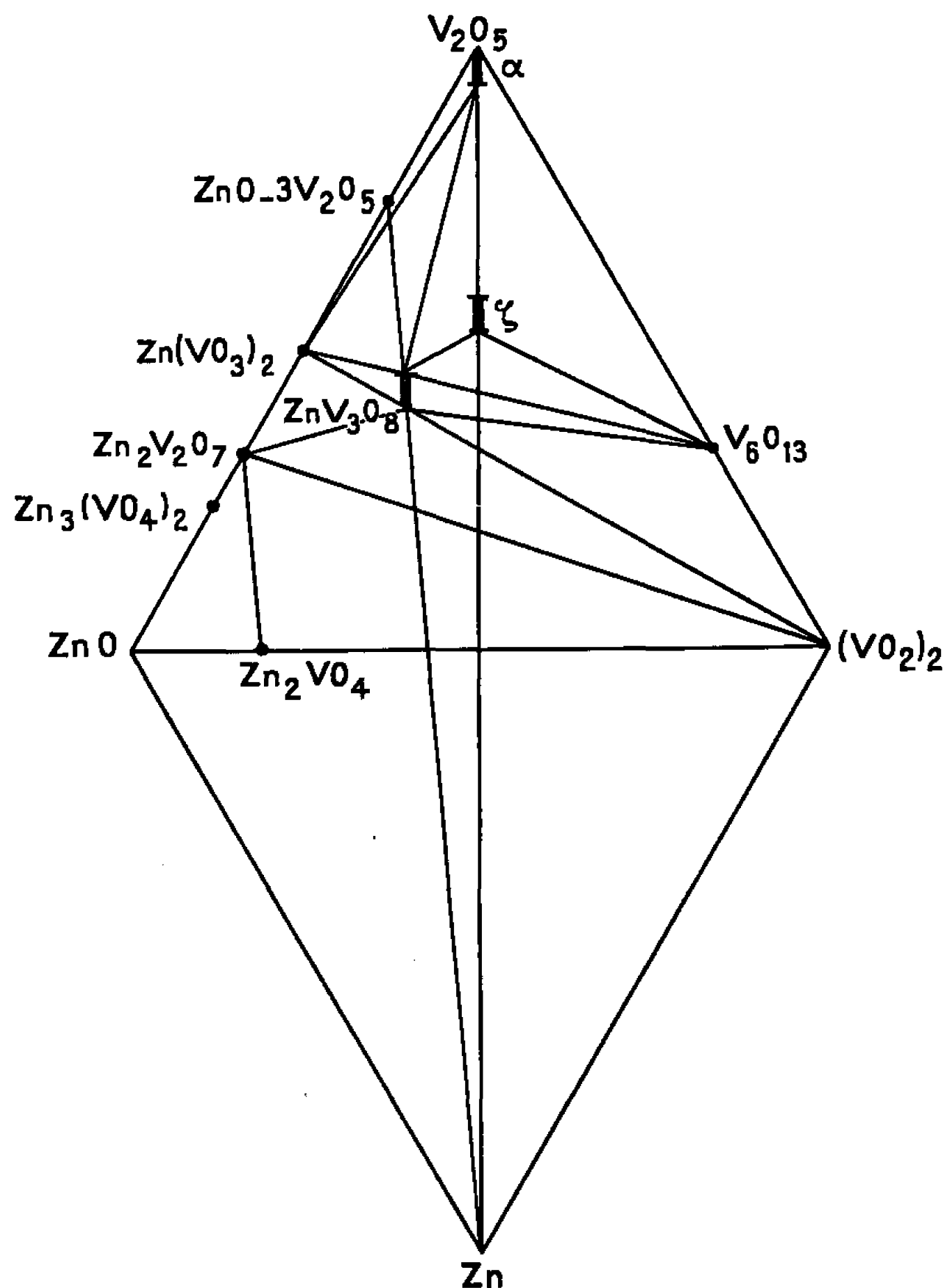
L'expérience semble montrer que le domaine de ces phases  $\alpha$  est en principe d'autant plus étroit que le degré d'oxydation de l'ion inséré et son rayon ionique sont plus élevés.

2°  $0,03 < x < 0,26$  : La phase limite  $Zn_{0,03}V_2O_5$   $\alpha$  coexiste avec une nouvelle phase de type bronze  $Zn_{0,26}V_2O_5$   $\zeta$ .



3°  $0,26 \leq x \leq 0,29$  : La phase  $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5$   $\zeta$ , de couleur bleu noir, apparaît seule.

Nous n'avons pu, faute de monocristaux, en préciser les caractères cristallographiques : son point de fusion à  $665^\circ\text{C}$  est non congruent; on obtient après refroidissement un mélange de  $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5$   $\alpha$ , de l'oxyde  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  et d'une phase nouvelle A.



Le tableau I donne le dépouillement de la phase  $\zeta$  pour  $x = 0,29$ .

4°  $0,29 < x < 0,41$  : La phase limite  $\text{Zn}_{0,29}\text{V}_2\text{O}_5$  coexiste avec  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  et la phase A.

5°  $0,41 \leq x \leq 0,44$  : Nous obtenons un domaine biphasé :  $\text{V}_6\text{O}_{13} + \text{A}$ . Ce résultat implique l'existence d'un domaine d'homogénéité pour la phase A.

6°  $0,44 < x < 0,50$  : L'oxyde  $\text{VO}_2$  coexiste avec  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  et A. Il correspond à une réduction progressive de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  par le zinc.

7°  $x = 0,50$  : La réduction de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  est achevée :  $\text{VO}_2$  coexiste avec la seule phase A.

8°  $0,50 < x < 0,66$  :  $\text{VO}_2$  et A coexistent avec un pyrovanadate  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  inédit.



9°  $x < 0,66$  : La phase A a disparu.  $\text{VO}_2$  et  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sont en équilibre avec le spinelle  $\text{Zn}_2\text{VO}_4$  étudié par J. C. Bernier, P. Poix et A. Michel (<sup>4</sup>).

TABLEAU I.

$\text{Zn}_{0,29}\text{V}_2\text{O}_5 \zeta$ .

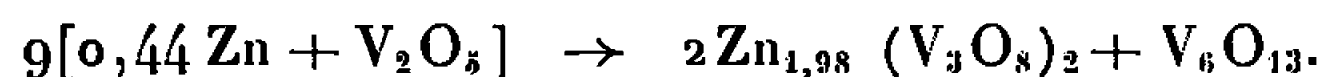
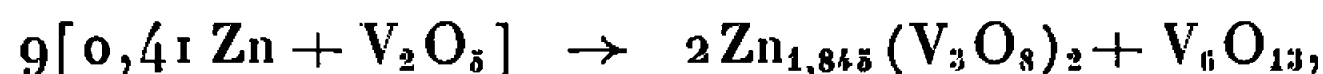
$d_{hkl}$ (Å).	$\frac{I}{I_0}$	$d_{hkl}$ (Å).	$\frac{I}{I_0}$	$d_{hkl}$ (Å).	$\frac{I}{I_0}$
6,89.....	34	2,928.....	8	1,928....	6
5,47.....	100	2,715.....	12	1,856....	4
3,621.....	44	2,623.....	6	1,751....	4
3,572.....	66	2,533.....	4	1,702....	4
3,440.....	18	2,479.....	2	1,654....	2
3,321.....	8	2,169.....	56	1,604....	5
3,066.....	22	2,143.....	26	1,579....	4
2,984.....	18	1,992.....	6		

L'expérience montre que A s'obtient exempt de toute autre phase par action du zinc en quantité déterminée sur le mélange  $\text{ZnO} + 3\text{V}_2\text{O}_5$ . Ce mélange correspondant à la formule théorique  $\text{Zn}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$ , il semble donc raisonnable d'attribuer à la phase A la formule  $\text{Zn}_{1+y}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$  avec  $y = \text{Zn}/(\text{ZnO} + 3\text{V}_2\text{O}_5)$ . L'expérience montre qu'à 630°C son domaine d'existence se limite aux valeurs de  $y$  comprises entre 0,84 et 1. Lorsque  $y < 0,84$ , la phase limite inférieure coexiste avec  $\text{Zn}_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5 \alpha$  et le métavanadate  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ ; lorsque  $y > 1$ , la phase limite supérieure est en équilibre avec  $\text{VO}_2$  et le pyrovanadate  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (*fig.*).

La phase limite  $\text{Zn}_2(\text{V}_3\text{O}_8)_2$  s'obtient également par action de  $\text{VO}_2$  sur le métavanadate :



Le domaine d'existence de  $\text{Zn}_{1+y}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$  correspond sensiblement aux valeurs de  $x$  pour lesquelles elle se trouve seule en présence de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  après action du zinc sur  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Pour  $x = 0,41$  et  $x = 0,44$  nous avons en effet



La phase  $\text{Zn}_{1+y}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$  subit une transformation allotropique aux environs de 660°C. La transformation est réversible, mais le passage de la variété basse température  $\alpha$  à la variété haute température  $\beta$  est beaucoup plus rapide que la transformation inverse qui n'est totale qu'après 72 h environ de chauffe à 600°C.

Des monocristaux de la phase  $\alpha$  relatifs à la composition  $\text{Zn}_{1,84}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$  ont pu être isolés grâce à l'existence à 620°C d'un eutectique ternaire correspondant aux phases  $\text{Zn}_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$  et  $\text{Zn}_{1,84}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$ . La symétrie est orthorhombique, avec les paramètres :  $a = 14,28 \pm 0,01$  Å,  $b = 8,400 \pm 0,006$  Å,  $c = 9,860 \pm 0,006$  Å. La densité mesurée par poussée



hydrostatique ( $d = 3,83$ ) implique quatre motifs par maille. Les règles d'existence des plans diffractants correspondent aux groupes  $C_{2v}^{21}$  ou  $D_{2h}^{26}$ .

L'étude radiocristallographique effectuée sur monocristal montre que la variété  $\beta$  est monoclinique; les paramètres déterminés pour la formule  $Zn_2(V_3O_8)_2$  sont :  $a = 10,292 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,53 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,787 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118^\circ 50' \pm 30'$ . Le groupe spatial est  $C_2^2$ ,  $C_s^3$  ou  $C_{2h}^3$ . La densité mesurée ( $d = 3,83$ ) implique deux motifs  $Zn_2(V_3O_8)_2$  par maille; le volume de la maille, qui est égal à la moitié environ de celui de la variété basse température, explique sans doute le passage, à première vue surprenant, d'une symétrie orthorhombique à une symétrie monoclinique.

Les distances réticulaires des deux variétés ne présentent aucune modification lorsque leur composition évolue. Cette remarque et l'existence des propriétés caractéristiques des phases de type « bronze oxygéné » implique des structures d'insertion analogues à celles habituellement mises en évidence pour ce genre de composés.

Ces résultats sont actuellement étendus à d'autres éléments susceptibles de donner des phases de type « bronze » par insertion d'ions divalents; une étude comparative de la nature des phases obtenues et de l'étendue de leur domaine d'existence est en cours.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(1) P. HAGENMULLER, J. GALY et J. DARRIET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 99.

(2) A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1056.

(3) A. CASALOT, A. DESCHANVRES, P. HAGENMULLER et B. RAVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1965, p. 1730.

(4) J. C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1963, p. 1724.

(5) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux  
associé au C. N. R. S.,  
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux chromates de fer :  $\text{FeCrO}_4\text{OH}$  et  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ .* Note (\*) de MM. **ANDRÉ BONNIN** et **ANDRÉ LECERF**, présentée par M. Paul Pascal.

Deux nouveaux chromates de fer ont été préparés en milieu hydrothermal :  $\text{FeCrO}_4(\text{OH})$  et  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ .  $\text{FeCrO}_4(\text{OH})$  est monoclinique (groupe d'espace  $\text{P } 2_{1/c}$ ), les paramètres ont pour valeur :  $a = 13,32 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,32 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,13 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121^\circ,5$ .  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$  possède la structure de l'alunite (groupe d'espace  $\text{R } \bar{3}m$ ), les paramètres ont pour valeur dans une maille hexagonale :  $a = 7,430 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,44 \text{ \AA}$ .

Aucun chromate de fer ne semble avoir été isolé et caractérisé jusqu'ici de manière précise. On sait depuis longtemps que l'addition de bichromate de potassium à une solution de sel ferrique donne un précipité appelé « chromate de fer » et utilisé comme pigment; Lepierre (1) a montré qu'il s'agit en fait de chromates mixtes de fer et de potassium. Husain et Partington (2), dissolvant de l'hydroxyde ferrique dans une solution d'acide chromique, obtenaient par évaporation une masse hygroscopique brune qu'ils pensaient formée essentiellement de bichromate  $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ . Briggs (3) enfin préparait un chromate de fer en traitant le précipité obtenu par addition de chromate de sodium à une solution de chlorure ferrique, par une solution de  $\text{CrO}_3$  en tube scellé à  $200^\circ\text{C}$ . La formule qu'il lui attribuait :  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 4\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$  ne reposait que sur l'analyse chimique.

Nous avons dissous de l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité dans une solution de  $\text{CrO}_3$ . La dissolution est lente : il faut 12 à 24 h pour qu'une solution de  $\text{CrO}_3$  à trois moles par litre dissolve 0,8 à 1,2 at-g de fer. La solution ainsi obtenue est alors mise en tube scellé. Par chauffage entre 120 et  $180^\circ\text{C}$  pendant 24 h nous obtenons, pour la gamme de composition indiquée, de petits cristaux noirs qui, par broyage, donnent une poudre rouge foncé.

Lorsque après réaction le tubes scellé est abandonné à la température ambiante, les cristaux déposés se dissolvent au bout d'un temps relativement long, une semaine environ; la réaction est donc réversible. Il est légitime de penser que l'élévation de température provoque une réaction d'hydrolyse et que le produit obtenu est donc un sel basique.

Le spectre de diffraction X est original, il ne subit pas de modification lorsque les conditions de préparation (composition de la solution et température d'hydrolyse) varient dans un large domaine. L'analyse chimique indique que la composition du précipité n'est pas modifiée et qu'il contient exactement un groupement chromate pour un atome de fer. Nous avons obtenu les valeurs expérimentales suivantes : Fe, 29,65 %;  $\text{CrO}_4$ , 61,20 % qui sont en excellent accord avec la composition calculée pour la formule  $\text{FeCrO}_4\text{OH}$  : Fe, 29,57 % et  $\text{CrO}_4$ , 61,42 %. L'étude cristallographique a été effectuée sur un monocristal.  $\text{FeCrO}_4\text{OH}$  cristallise dans le système



monoclinique avec le groupe d'espace  $P 2_1/C$ . Les paramètres ont pour valeur :

$$a = 13,32 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad b = 7,32 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 13,13 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad \beta = 121^\circ 5' \pm 0' 2.$$

La maille de volume élevé ( $1092 \text{ \AA}^3$ ) contient 12 groupements  $\text{FeCrO}_4\text{OH}$ . La densité calculée ( $d_c = 3,45$ ) est en bon accord avec la densité mesurée :  $d = 3,38$ . Le tableau I donne le dépouillement du spectre de poudre jusqu'à  $1,5 \text{ \AA}$ .

TABLEAU I.

*Rayonnement  $K\alpha$ , du chrome. Intensités mesurées au densitomètre.*

$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
4,89.....	23	1,828.....	1
3,646.....	20	1,789.....	< 1
3,334.....	100	1,756.....	< 1
3,177.....	15	1,727.....	< 1
2,652.....	12	1,706.....	2
2,391.....	9	1,688 1.....	< 1
2,375.....		1,6746.....	20
2,340.....	6	1,664 6.....	
2,287.....	9	1,643 5.....	11
2,132.....	7	1,629 7.....	3
2,067.....	7	1,621 0.....	3
2,041.....	9	1,594 8.....	18
1,899.....	< 1	1,5898.....	
1,867.....	11	1,519 7.....	1
1,859.....		1,502 5.....	7

Un sulfate basique de fer de formule  $\text{FeSO}_4\text{OH}$  a été préparé par une méthode analogue (<sup>4</sup>), sa structure a été déterminée par Johansson (<sup>5</sup>).  $\text{FeSO}_4\text{OH}$  est orthorhombique, son groupe d'espace est  $P nma$ . Les structures du chromate et du sulfate présentent une certaine analogie; une maille orthorhombique analogue à celle du sulfate permet en effet d'indexer un grand nombre de raies du diagramme de poudre du chromate, en particulier toutes les raies intenses.

Dans une Note précédente (<sup>6</sup>) nous avons exposé la préparation et l'étude d'un sulfate basique de chrome de formule  $\text{HCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Nous avons également obtenu les composés  $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  et  $\text{NaCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  homologues de la jarosite  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Tous ces sulfates possèdent la structure de l'alunite  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . L'existence de phases de type alunite semble donc assez générale pour les cations  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Il nous a paru intéressant de tenter la préparation d'un chromate de fer  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$  en substituant des anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  aux anions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Nous avons utilisé une solution de nitrate ferrique et de bichromate de potassium; celle-ci est rapidement placée dans un tube scellé et portée à une température appropriée, une phase solide se déposant lentement dès la température ambiante.

Une solution contenant 1 at-g de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et 0,5 de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  par litre portée à une température de  $180^\circ\text{C}$  laisse déposer une phase solide; le dépôt



est achevé au bout de 24 h environ. Le produit examiné à la loupe se présente sous forme de rhomboèdres transparents de couleur orangée. Sa composition a été déterminée par l'analyse chimique : K, 6,23 %; Fe, 30,96 %;  $\text{CrO}_4$ , 42,76 %; elle est en bon accord avec la composition calculée pour  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$  : K, 7,23 %; Fe, 30,99 %;  $\text{CrO}_4$ , 42,91 %. Ce composé ne peut être obtenu qu'à partir de solutions comprises dans un étroit domaine de composition, le domaine de température de la synthèse hydrothermale est lui-même fort limité. En dehors d'un léger déficit en potassium nous n'avons pu déceler d'écart à la stœchiométrie.

Le diagramme de poudre (tableau II) s'indexe à partir d'une maille analogue à celle de l'alunite (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), ses paramètres ont pour valeur dans une maille hexagonale :

$$a = 7,430 \pm 0,003 \text{ \AA}, \quad c = 17,44 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Cette maille contient trois groupements  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ . La densité mesurée :  $d = 3,20$  est en excellent accord avec la densité calculée ( $d_x = 3,23$ ).

TABLEAU II.

*Rayonnement  $K\alpha$ , du chrome. Intensités mesurées au densitomètre.*

h, k, l.	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h, k, l.	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 0 1.....	6,04	12	0 2 7.....	1,971	3
0 0 3.....	5,82	8	0 0 9.....	1,938	4
0 1 2.....	5,18	33	2 2 0.....	1,858	24
1 1 0.....	3,715	11	2 0 8.....	1,805	< 1
1 0 4.....	3,617	2	2 2 3.....	1,770	< 1
0 2 1.....	3,166	100	3 1 2.....	1,750	5
1 1 3.....	3,127		2 1 7.....	1,741	
0 1 5.....	3,071		1 1 9.....	1,720	4
2 0 2.....	3,020	7	1 3 4.....	1,651 7	2
0 0 6.....	2,908	15	1 2 8.....	1,624 0	4
0 2 4.....	2,588	8	4 0 1.....	1,601 3	5
1 2 2.....	2,325	20	3 1 5.....	1,587 1	6
0 1 8.....	2,067	< 1	0 4 2.....	1,578 8	
0 3 3.....	2,013	25			

Les deux chromates de fer obtenus sont des chromates basiques. A notre connaissance, il n'a pas été préparé de chromates normaux  $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Ce résultat ne saurait surprendre : l'hydroxyde de fer commence à précipiter à partir de sa solution aqueuse à un pH voisin de 2, auquel le chrome VI est essentiellement non pas à l'état d'ions chromates, mais sous forme d'ions bichromates.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) LEPIERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1894, p. 1126.

(<sup>2</sup>) HUSAIN et PARTINGTON, *Chem. News*, 133, 1926, p. 386.

(<sup>3</sup>) BRIGGS, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 242.

(<sup>4</sup>) POSNJAK et MERWIN, *J. Ann. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1965.

(<sup>5</sup>) JOHANSSON, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1234.

(<sup>6</sup>) LECERF, BONNIN et HARDY, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 352.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux  
associé au C. N. R. S.,

351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un nitrure double de lithium et de calcium.* Note (\*) de MM. JACQUES AUHRY, MICHEL FROMONT et ROLAND STREIFF, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action du nitrure de lithium sur le nitrure de calcium ou sur le calcium métal sous atmosphère d'azote, il se forme, à partir de 500°C environ, un nitrure double de lithium et de calcium dont la formule  $\text{LiCaN}$  a été déterminée par étude radiocristallographique.

Le nitrure de lithium forme plusieurs nitrures doubles avec d'autres métaux. Juza et coll. leur ont consacré plusieurs études importantes et ont mis en évidence deux types de combinaisons : soit des composés définis du type  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z$  <sup>(1)</sup>, soit des solutions solides,  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  <sup>(2)</sup>. Par contre, peu de recherches ont été effectuées sur les nitrures doubles contenant du calcium. Laurent et Lang ont mis en évidence des combinaisons calcium-silicium-azote <sup>(3)</sup> et Gielisse <sup>(4)</sup> signale l'existence d'un nitrure double de calcium et de bore.

A la suite d'études entreprises au laboratoire, d'une part sur la réaction du nitrure de lithium sur le fer et d'autre part, sur la nitruration du calcium, nous avons cherché à préparer des nitrures doubles de lithium et de calcium et mis en évidence le nitrure de formule  $\text{LiCaN}$ .

Ce composé a été obtenu par action du nitrure de lithium soit sur le nitrure de calcium, soit sur le calcium métal, sous atmosphère d'azote. Le nitrure de lithium est préparé par action directe de l'azote sur le lithium à 170°C pendant plusieurs jours. Il est rouge, mal cristallisé et très réactif. Le nitrure de calcium obtenu d'une manière identique vers 700°C est rouge sombre et a une structure cubique.

Il est très important que toutes ces réactions soient faites avec de l'azote très pur, pour éviter toute trace d'oxydation des produits. Pour cela, nous avons utilisé, soit de l'azote commercial purifié par passage sur du nitrure de lithium à 600°C, soit de l'azote obtenu par décomposition thermique d'azothydrate de sodium. Toutes les opérations sur les produits ont été effectuées sous atmosphère d'argon, sec et désoxygéné, en boîte à gants.

La réaction entre le nitrure de lithium et le nitrure de calcium débute vers 530°C et devient rapide vers 600°C. A cette température, un mélange des deux nitrures, initialement rouge sombre, prend après chauffage pendant 24 h environ, une teinte orange. L'analyse radiocristallographique révèle l'apparition d'une nouvelle phase dans le produit final. La réaction a lieu sans modification de la masse. Pour un mélange initial contenant un nombre égal d'atomes-gramme de lithium et de calcium, la nouvelle phase est seule présente. Pour des mélanges, en proportions quelconques, il subsiste un excès de l'un des nitrures initiaux en présence du nouveau



composé. L'étude à plus haute température de mélanges de nitrure double et de nitrure de lithium ou de nitrure de calcium n'a pas montré de réaction nouvelle entre ceux-ci.

Par action du nitrure de lithium sur le calcium métal sous atmosphère d'azote à 600°C, la même phase est mise en évidence. Pour un mélange initial à concentrations équivalentes en lithium et en calcium, la prise de masse observée correspond bien à la nitruration du calcium pour former le composé de formule proposée et ceci à une température où le calcium seul ne se nitrure que superficiellement. Pour un mélange initial à excès de calcium, on obtient en effet le nitrure double en présence de calcium non nitruré. Cette action du nitrure de lithium sur le calcium est à rapprocher de celle observée sur d'autres métaux (Fe, Cr, Mo, Al).

Le composé ternaire obtenu, de formule  $\text{LiCaN}$  est un nitrure ionique hydrolysable à froid. Sa structure n'est pas simple et n'a pu, jusqu'ici, être déduite du diagramme de poudres en montage Debye et Scherrer utilisé pour nos études radiocristallographiques. Le spectre obtenu par enregistrement photographique ( $K\alpha$  Co) est le suivant :

$d$ (Å).	I.	$d$ (Å).	I.
4,60.....	F	1,61.....	f
3,05.....	m	1,54.....	ff
2,87.....	FF	1,53.....	ff
2,75.....	FF	1,48.....	FF
2,50.....	F	1,38.....	m
2,38.....	F	1,25.....	f
2,31.....	ff	1,18.....	F
2,11.....	ff	1,11.....	ff
1,95.....	FF	1,08.....	ff
1,83.....	F	1,07.....	f
1,69.....	m		

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) R. JUZA et J. HANG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 276.

(<sup>2</sup>) W. SACHSZE et R. JUZA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 259, 1949, p. 278.

(<sup>3</sup>) Y. LAURENT et J. LANG, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 103.

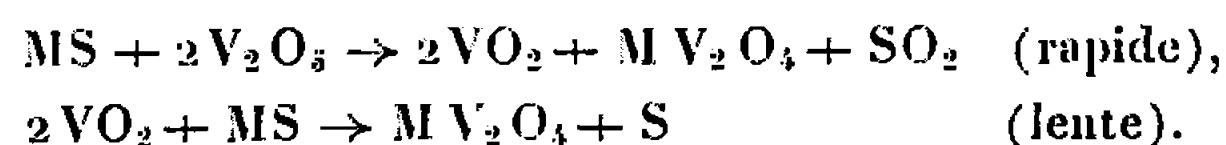
(<sup>4</sup>) GIELISSE, GRIFFIS, PASCOE et MITRA, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 44, n° 8, 1965, p. 634.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,  
associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,  
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydes spinelles de vanadium III. Préparation par réaction entre  $V_2O_5$  et sulfures MS ( $M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn$ ). Note (\*) de M. GILBERT TOURNÉ et M<sup>me</sup> JACQUELINE SCHAFFNER, présentée par M. Georges Chaudron.*

La réaction d'état solide des sulfures MS ( $M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn$ ) sur l'oxyde de  $V_2O_5$  permet d'obtenir facilement les spinelles  $M V_2O_4$  à  $1000^\circ$  sous courant de gaz inerte. Deux étapes de réaction sont mises en évidence :



La préparation des oxydes mixtes est effectuée généralement à partir des oxydes simples et le succès de cette préparation dépend beaucoup de la nature et de l'état des produits de départ.

Ainsi les spinelles de V (III) sont généralement préparés par la réaction  $V_2O_5 + MO$  en tube scellé,  $V_2O_5$  étant obtenu par réduction de  $V_2O_5$  à l'hydrogène.

Il subsiste des difficultés de préparation par ce procédé; notamment, le spinelle  $Fe V_2O_4$  n'est généralement pas obtenu pur (1) en tube scellé et nécessite une atmosphère appropriée  $CO + CO_2$  convenablement dosée.

Notre travail montre que la réaction :



permet d'aboutir directement au spinelle de V (III), le soufre et  $SO_2$  étant éliminés à la température de réaction  $600$  à  $1000^\circ C$ .

Compte tenu de tous les stades qui ont pu être mis en évidence, le mécanisme de la réaction est le même pour tous les sulfures ci-dessus malgré leurs différences structurales.

Il est particulièrement net avec  $Zn S$  que nous prenons ici comme exemple.

La réaction débute à  $500^\circ$ . Les tableaux suivants montrent que le départ de  $SO_2$  est rapide et total dès  $600^\circ$  au bout de 3 h. Le dégagement du soufre est plus progressif et ne se termine qu'à  $900^\circ$ .

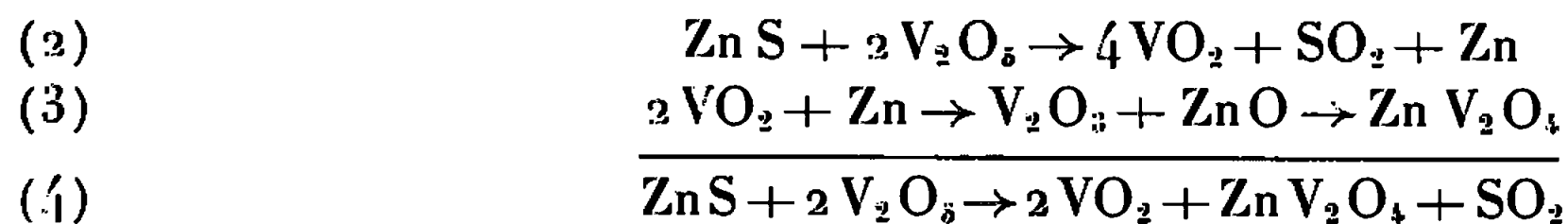
$V_2O_5 + ZnS$  comprimés (sous vide ou atmosphère d'azote).

Durée : 24 hr.				Température : $600^\circ$ .		
Température ( $^\circ C$ ).	$SO_2$ (%).	S (%).	Total (%).	Durée (h).	$SO_2$ (%).	S (%).
600.....	11,3	3,3	14,6	2	10,6	0
700.....	11,5	4,5	16,0	17	11,6	3,3
800.....	11,45	5,5	16,95	11	11,6	4,17
900.....	11,45	5,6	17,05			
Calculé selon (I)....	11,4	5,7	17,1			



Ces résultats joints à l'identification des phases solides permettent de noter deux stades de réaction :

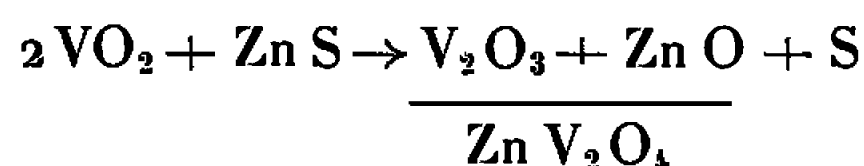
*Premier stade* (rapide, basse température) :



En aucun cas le métal M n'est mis en évidence. En effet, une étude parallèle de la réduction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  par des métaux et en particulier Zn montre que la réaction (3) est très rapide dès  $500^\circ$ . Par contre, les phases  $\text{VO}_2$  et  $\text{M V}_2\text{O}_4$  sont toujours les seules identifiées dans le produit final. Cependant il arrive que, selon la vitesse de refroidissement,  $\text{VO}_2$  n'apparaisse qu'en très faible quantité (\*). Leur apparition dès  $500^\circ$  montre que la réaction débute avant la fusion de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Aux basses températures  $600$  à  $700^\circ$  subsistent encore  $\text{Zn O}$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$  en faible quantité, ce qui justifie la réaction (3).

*Deuxième stade* (lent, haute température) :

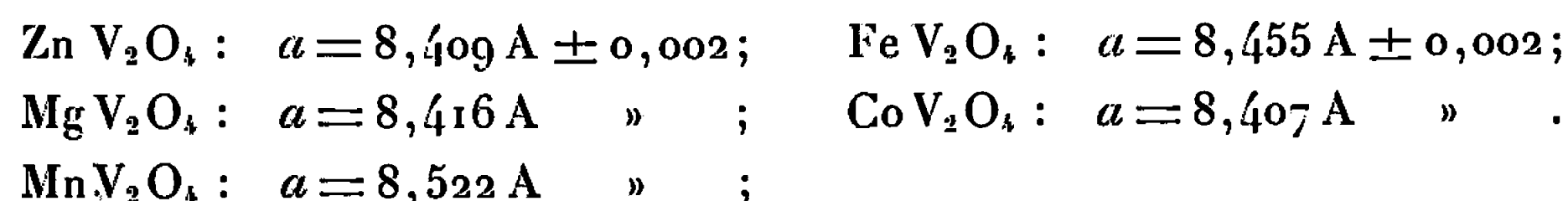


Cette réaction étudiée avec la composition ci-dessus aboutit à  $\text{Zn V}_2\text{O}_4$  pur et n'est totale qu'à  $900^\circ$  au bout de 24 h : ainsi à  $900^\circ$  au bout de 2 h,  $\text{V}_2\text{O}_3$  est présent en grande quantité; à  $600^\circ$ , après 70 h subsiste encore  $\text{VO}_2$ .

L'augmentation du rapport de composition  $\text{Zn S}/\text{V}_2\text{O}_5$  au-delà de 1 n'accélère pas la réaction et l'excès de  $\text{Zn S}$  subsiste à côté du spinelle  $\text{Zn V}_2\text{O}_4$ , dont il peut être facilement séparé par lavage acide.

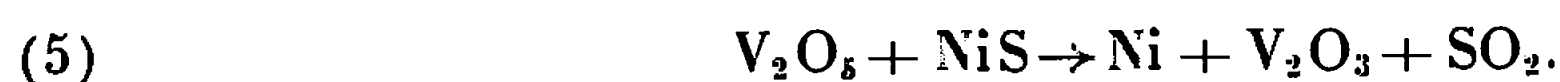
Ce mécanisme a été aussi constaté sans modification apparente pour les sulfures  $\text{Mg S}$ ,  $\text{Mn S}$  (structure  $\text{Na Cl}$ ),  $\text{Co S}$  et  $\text{Fe S}$  (structure  $\text{Ni As}$ ). Les sulfures sont toujours préparés à la température la plus basse possible, et si possible, par précipitation.

Les paramètres des spinelles obtenus, déterminés par diagramme X avec le montage en retour concordent avec les données antérieures



Ces réactions peuvent être effectuées sous vide ou sous courant d'azote pur. Le spinelle  $\text{Fe V}_2\text{O}_4$  est aisément obtenu pur dans ces conditions.

D'autres sulfures de formule  $\text{MS}$  tels que  $\text{Ni S}$ ,  $\text{Cu S}$ ,  $\text{Cd S}$  ont été aussi employés. La réaction aboutit au métal  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$  (ce dernier en « buissons » de trichites enchevêtrés de 1 à 20 mm de long et de 5 à 10  $\mu$  d'épaisseur), selon la réaction de type :





Cette méthode permet la préparation de spinelles de V (III) mixtes à partir de mélanges  $V_2O_5$ ,  $x MS$ ,  $(1-x) M'S$ , les mélanges de sulfures pouvant parfois être obtenus par coprécipitation. Les spinelles mixtes contenant du Zn sont les plus facilement obtenus, notamment :

$$Mn_{0,5}Zn_{0,5}V_2O_4 : a = 8,460 \text{ \AA} \pm 0,002 ;$$

$$Mn_{0,8}Zn_{0,2}V_2O_4 : a = 8,502 \text{ \AA} \quad » \quad ;$$

$$Co_{0,5}Mn_{0,5}V_2O_4 : a = 8,461 \text{ \AA} \quad » \quad .$$

Des études sur ces spinelles mixtes sont en cours.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) W. RÜDORFF et B. REUTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 253, 1947, p. 177.

(<sup>2</sup>) W. RÜDORFF et B. REUTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 253, 1947, p. 194.

(<sup>3</sup>) H. M. RICHARDSON, F. BALL et G. R. RIGBY, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 53, 1954, p. 376.

(<sup>4</sup>) B. REUTER, J. JASKOWSKY et E. RIEDEL, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 63, n° 8, 1959, p. 937.

(<sup>5</sup>) D. B. ROGERS, R. J. ARNOTT, A. WOLD et J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, n° 3, 1963, p. 347.

(<sup>6</sup>) G. H. B. LOVELL, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 50, 1951, p. 315.

(<sup>7</sup>) A. WOLD, R. J. ARNOTT et N. MENYUK, *J. appl. Phys.*, Suppl., 33-3, 1962.

(<sup>8</sup>) Ce résultat est actuellement expliqué et fera l'objet d'une Communication ultérieure.

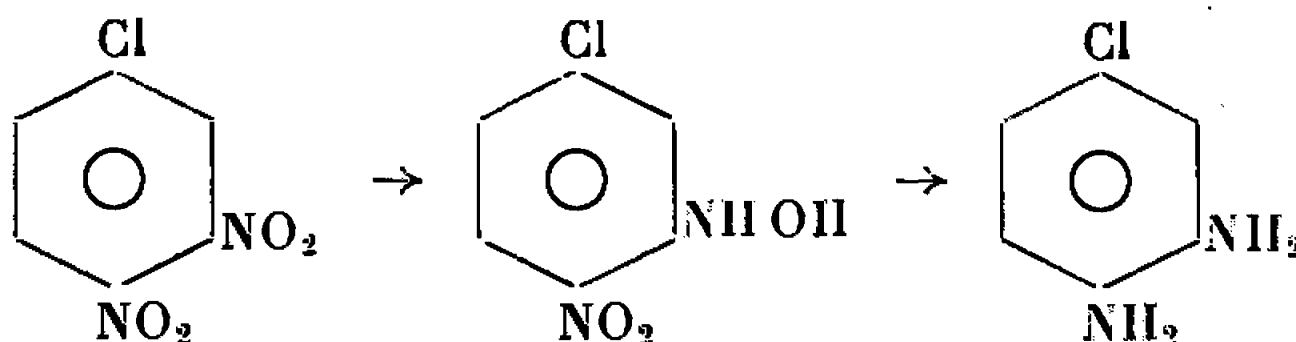
(Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences,  
Avenue Paul Parguel, Montpellier, Hérault.)



**CHIMIE ORGANIQUE. — Réduction électrochimique sélective de quelques dinitrohalogénobenzènes.** Note (\*) de MM. **ANDRÉ TALLEC** et **GÉRARD LEROYER**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre d'une étude systématique de la réduction électrochimique à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure et en milieu acide, des dinitrobenzènes, nous avons examiné le comportement de quelques dinitrohalogénobenzènes.

**1. DINITRO-3.4 CHLOROBENZÈNE.** — On obtient successivement



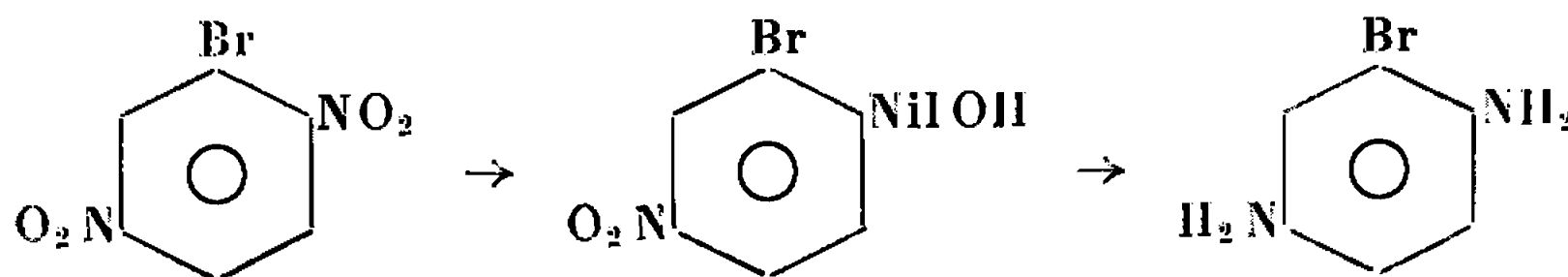
— L'hydroxylamino-3 nitro-4 chlorobenzène,  $C_6H_4N_2O_3Cl$  [ $H_2SO_4$ , 2 N-éthanol (1-3);  $20^\circ C$ ;  $E$  (E. C. S.) =  $-70$  mV] fond vers  $105^\circ C$ . Son spectre infrarouge, dans  $CCl_4$ , présente les bandes  $\nu_{N-H} = 3\,358\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{O-H} = 3\,555\text{ cm}^{-1}$ .

Ce composé est extrêmement instable et se décompose avant qu'on ait le temps d'effectuer son analyse ou d'obtenir un produit de caractérisation. Du mélange résultant de sa décomposition, on extrait l'amino-3 nitro-4 chlorobenzène,  $F\ 126^\circ C$  <sup>(1)</sup>, ce qui établit la structure de l'hydroxylamine.

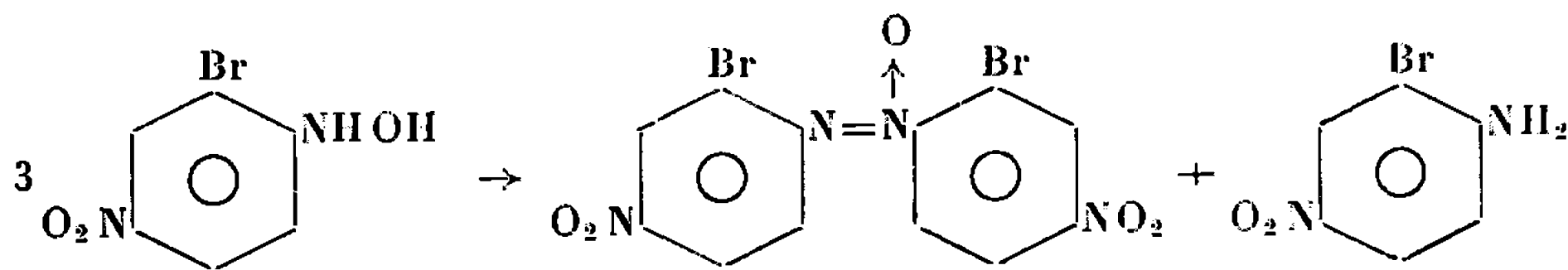
— Le diamino-3.4 chlorobenzène [ $H_2SO_4$ , 2 N-éthanol (1-1);  $20^\circ C$ ;  $E$  (E. C. S.) =  $-400$  mV] a été caractérisé par son dérivé dibenzoylé,  $F\ 226^\circ C$  <sup>(2)</sup>.

*Remarque.* — De même que l'orthonitrophénylhydroxylamine non substituée <sup>(3)</sup>, l'hydroxylamine orthonitrée précédente ne subit pas la transposition de Gattermann.

**2. PARADINITROBROMOBENZÈNE.** — Le dinitro-2.5 bromobenzène se réduit également en deux stades successifs :



— L'hydroxylamino-2 nitro-5 bromobenzène [ $H_2SO_4$ , 2 N-éthanol (1-3);  $20^\circ C$ ;  $E$  (E. C. S.) =  $+25$  mV], très instable, est caractérisé par les produits suivants, résultant de sa dismutation :





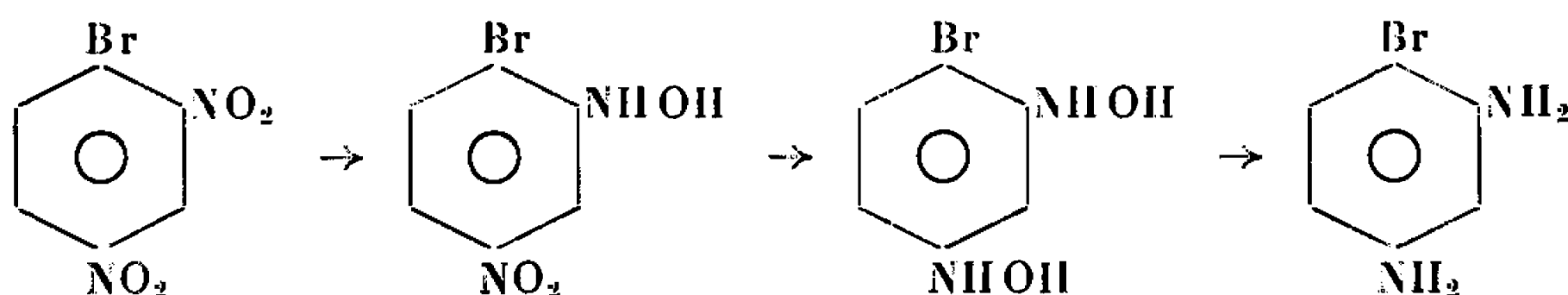
— Dibromo-2.2' dinitro-4.4' azoxybenzène,  $C_{12}H_6N_4O_5Br_2$ , F 138°C et amino-2 nitro-5 bromobenzène, F 104°C<sup>(1)</sup>.

— Le diamino-2.5 bromobenzène [ $H_2SO_4$  2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = -400 mV] a été caractérisé par son dérivé dibenzoylé,  $C_{20}H_{13}N_2O_2Br$ , F 238°C.

### 3. MÉTADINITROBENZÈNES HALOGÈNES. — a. Dinitro-2.4 bromobenzène.

— On obtient un schéma de réduction analogue à celui du dinitro-2.4 chlorobenzène<sup>(2)</sup>.

— A froid :

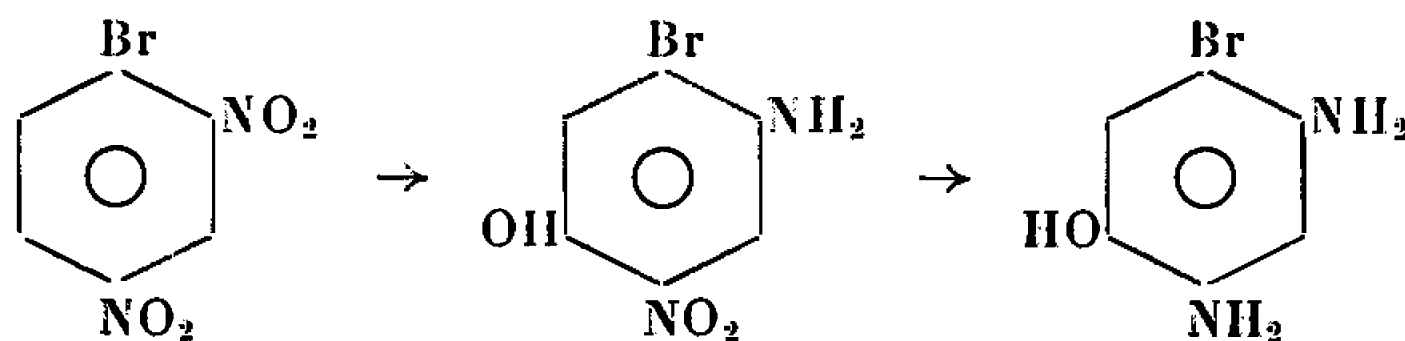


— l'hydroxylamino-2 nitro-4 bromobenzène,  $C_6H_5N_2O_3Br$ , [ $H_2SO_4$  N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = -40 mV], recristallisé dans l'eau, fond à 122°C;

— le diamino-2.4 bromobenzène [ $H_2SO_4$  2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = -1 V] a été caractérisé par son dérivé dibenzoylé, F 178°C<sup>(3)</sup>;

— le stade de réduction en dihydroxylamino-2.4 bromobenzène est mis en évidence par coulométrie (8 électrons) au potentiel E (E. C. S.) = -400 mV; mais ce composé n'a pu être isolé par suite de son extrême oxydabilité.

— A chaud : l'hydroxylamine nitrée précédente subit la transposition de Gattermann et l'on obtient



— l' amino-2 nitro-4 hydroxy-5 bromobenzène [ $H_2SO_4$  10 N-éthanol (1-1); 80°C; E (E. C. S.) = 0 mV] a été caractérisé par son dérivé O, N-dibenzoylé,  $C_{20}H_{13}N_2O_3Br$ , F 222°C;

— le diamino-2.4 hydroxy-5 bromobenzène [ $H_2SO_4$  10 N; 80°C; E (E. C. S.) = -250 mV] a été caractérisé par son dérivé O, N, N'-tri-benzoylé,  $C_{27}H_{19}N_2O_4Br$ , F 226°C.

b. Dinitro-2.4 iodobenzène. — Son comportement est analogue à celui du dinitrobenzène précédent.

— A froid :

On obtient d'abord l'hydroxylamino-2 nitro-4 iodobenzène  $C_6H_5N_2O_3I$  [ $H_2SO_4$  N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = -150 mV] qui fond à 100°C.

Dans les mêmes conditions, mais à E (E. C. S.) = -1 V, la réduction s'accompagne de l'élimination de l'iode, comme dans le cas de l'ortho-



nitroiodobenzène (<sup>7</sup>). Le produit obtenu est la métaphénylèndiamine, caractérisée par son dérivé dibenzoylé, F 240°C (<sup>3</sup>).

— A chaud :

On isole l'amino-2 nitro-4 hydroxy-5 iodobenzène [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N-éthanol (1-2); 80°C; E (E. C. S.) = — 25 mV] qu'on caractérise par son dérivé O, N-dibenzoylé,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{I}$ , F 220°C.

Dans les mêmes conditions, à potentiel plus négatif (— 200 mV E. C. S.), la réduction va jusqu'au diaminophénol correspondant, mais elle s'accompagne de l'élimination partielle de l'iode. En benzoylant le mélange obtenu, on parvient à isoler l'O, N, N'-tribenzoyldiamino-2.4 phénol [F 244°C (<sup>3</sup>)]. Nous n'avons pu, jusqu'ici, isoler l'O, N, N'-tribenzoyldiamino-2.4 hydroxy-5 iodobenzène à l'état pur. L'analyse du produit obtenu (F 222°C) présente un défaut d'iode de 4 % environ.

*c. Dinitro-2.6 chlorobenzène.* — Étant donné le prix de revient élevé de ce composé, nous nous sommes limités à une étude coulométrique. Celle-ci montre qu'il devrait être possible d'isoler les différents produits attendus, à savoir :

— A 20°C, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N-éthanol (1-1) :

- à — 50 mV (4,1 e) le nitro-2 hydroxylamino-6 chlorobenzène;
- à — 400 mV (8,0 e) le dihydroxylamino-2.6 chlorobenzène;
- à — 1 V (11,8 e) le diamino-2.6 chlorobenzène.

— A 80°C, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N-éthanol (1-2) :

- à 0 mV (4,2 e) le nitro-2 hydroxy-3 amino-6 chlorobenzène;
- à — 200 mV (9,9 e) le diamino-2.6 hydroxy-3 chlorobenzène.

(\*) Séance du 23 mai 1966.

(<sup>1</sup>) LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 36, 1917, p. 158.

(<sup>2</sup>) O. FISCHER et LIMMER, *J. Prakt. chem.*, (2), 74, 1906, p. 62.

(<sup>3</sup>) A. TALLEC et D. PELTIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 400.

(<sup>4</sup>) GIBSON et JOHNSON, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 3093.

(<sup>5</sup>) A. TALLEC, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3418.

(<sup>6</sup>) MORGAN, *J. Chem. Soc.*, 77, 1900, p. 1204.

(<sup>7</sup>) M. LE GUYADER, A. TALLEC et R. LE GOFF, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6175.

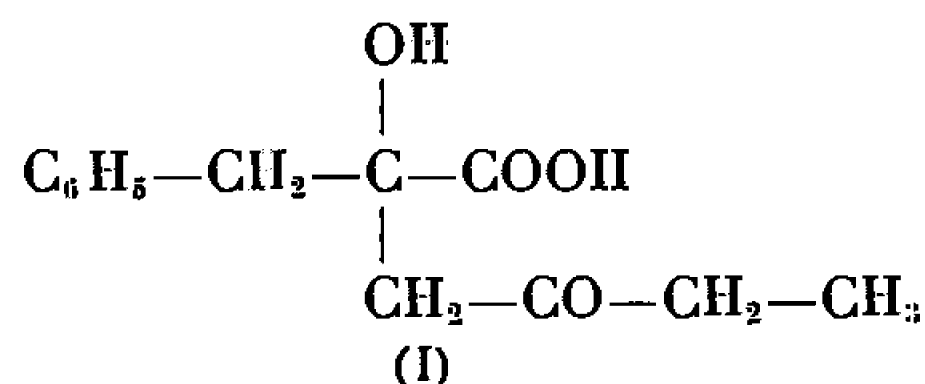
(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences,  
quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de la butanone en milieu alcalin et en milieu acide.* Note (\*) de M<sup>me</sup> SIMONE JUNG, MM. LOUIS JUNG et PAUL CORDIER, présentée par M. Charles Dufraisse.

En milieu alcalin l'acide phénylpyruvique se condense avec la butanone pour donner un acide  $\alpha$ -alcool  $\gamma$ -cétonique, alors qu'en milieu acide il se forme une hydroxy  $\gamma$ -lactone éthylénique provenant de la déshydratation d'un acide  $\alpha$ -alcool  $\gamma$ -cétonique isomère.

1. L'acide phénylpyruvique se condense équimoléculairement avec la butanone en milieu alcalin hydroalcoolique pour donner le phényl-1 oxo-4 hydroxy-2 carboxy-2 hexane, dont les propriétés s'accordent avec la formule (I)



Comme cela a déjà été observé pour l'acétone <sup>(1)</sup>, l'acétophénone <sup>(2)</sup> et la benzylméthylcétone [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>], la butanone se condense en milieu alcalin avec l'acide  $\alpha$ -cétonique par activation d'un hydrogène du groupement méthyle qui se fixe sur le carbonyle de l'acide par cétolisation <sup>(5)</sup>.

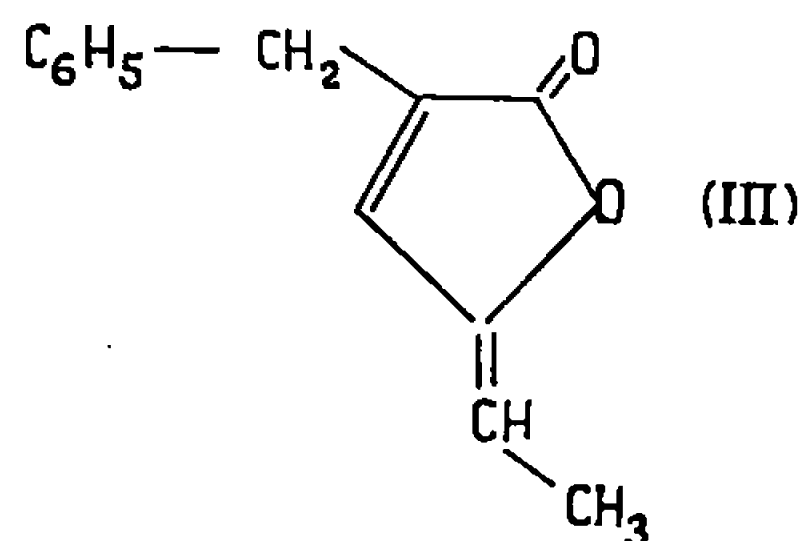
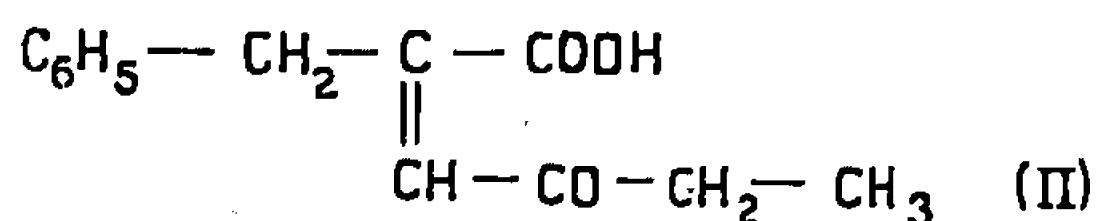
Ce composé est isolé dans les conditions suivantes : nous avons mis en contact un équivalent de phénylpyruvate de potassium avec trois équivalents de butanone en milieu homogène hydroalcoolique et en présence de 4 % de KOH. Au bout de 15 jours nous avons acidifié le mélange qui a été épuisé par de l'éther à trois reprises. Nous avons isolé à partir de la phase étherée les composés acides au moyen d'une solution de HKCO<sub>3</sub>; l'acidification de la solution alcaline est suivie d'un épuisement par de l'éther. Après évaporation du solvant on obtient un mélange d'acide phénylpyruvique et d'acide  $\alpha$ -alcool  $\gamma$ -cétonique (I). Nous avons réalisé la séparation des deux corps en utilisant la propriété de l'acide  $\alpha$ -cétonique de donner une combinaison avec HNaSO<sub>3</sub> <sup>(6)</sup>. Le mélange acide se dissout dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> à 10 %. La solution limpide est acidifiée à une température inférieure à 10°C; l'acide (I) seul précipite. Ce dernier est extrait de la phase aqueuse par épuisement à l'éther. Le résidu huileux, après évaporation de l'éther, cristallise dans un mélange benzène-hexane. Rdt 76 %.

Ce corps F 101° répond analytiquement à la composition C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. P. M. (acidimétrie) : trouvé, 236; théorie, 236. Analyse : calculé %, C 66,08; H 6,83; trouvé %, C 66,28; H 6,83. Sa structure est confirmée par l'étude des spectres ultraviolet, infrarouge, et de R. M. N.; ce dernier



montre la présence d'un seul groupe méthyle sous la forme d'un triplet centré à 61 c/s. La semicarbazone F 194° et la dinitro-2.4 phénylhydrazone F 184° ont pu être obtenues.

2. Soumis à une déshydratation en milieu acétochlorhydrique à chaud, l'acide  $\alpha$ -alcool  $\gamma$ -cétonique (I) se transforme, d'une part en un acide éthylénique, le phényl-1 oxo-4 carboxy-2 hexène-2, F 90° (II) et d'autre part en une  $\gamma$ -lactone  $\alpha$ -éthylénique, la lactone du phényl-1 carboxy-2 hydroxy-4 hexadiène-2.4, F 88° (III).



La structure de ces deux corps cristallins a été confirmée grâce à l'analyse centésimale, au dosage acidimétrique et à l'oxydation permanganique. Cette dernière en phase bicarbonatée pour l'acide éthylénique ou en solution acétonique pour la lactone, donne naissance à de l'acide phénylpyruvique facilement décelable par l'intense coloration verte obtenue avec  $\text{FeCl}_3$ .

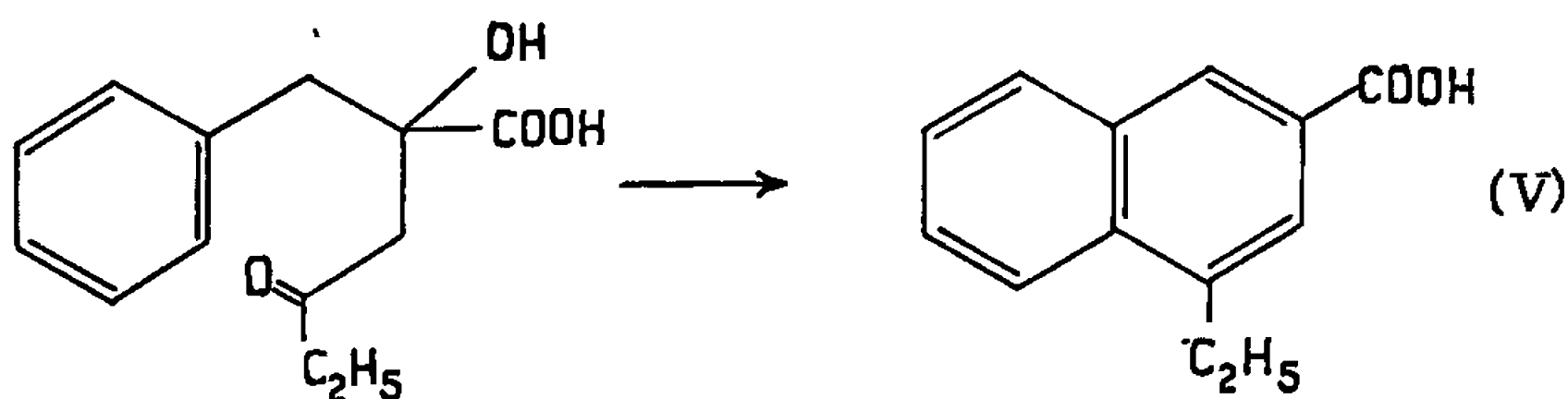
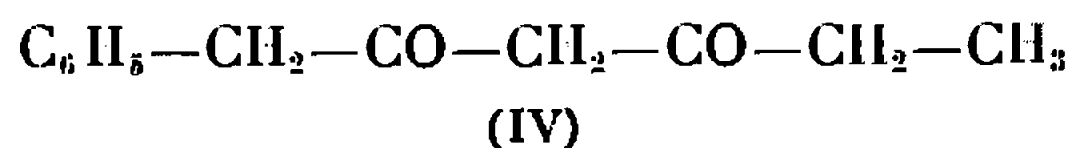
Analyse de l'acide (II),  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , calculé %, C 71,54; H 6,47; trouvé %, C 71,84; H 6,21. P. M. (acidimétrie) : trouvé, 215,5; théorie, 218.

Analyse de la lactone (III),  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , calculé %, C 77,98; H 6,04; trouvé %, C 77,48; H 5,86. P. M. (acidimétrie par retour) : trouvé, 199; théorie, 200.

3. Soumis à l'action de  $\text{SO}_3\text{H}_2$  concentré à froid, l'acide  $\alpha$ -alcool  $\gamma$ -cétonique donne naissance :

à la  $\gamma$ -lactone éthylénique (III) résultant d'une déshydratation (Rdt 10 %);

à une  $\beta$ -dicétone, la phényl-1 hexanedione-2.4 (IV) déjà décrite (7) (Rdt 12 %) et à un dérivé naphtalénique F 188°, l'acide éthyl-4 naphtalène carboxylique-2 (V) (Rdt 21 %) :



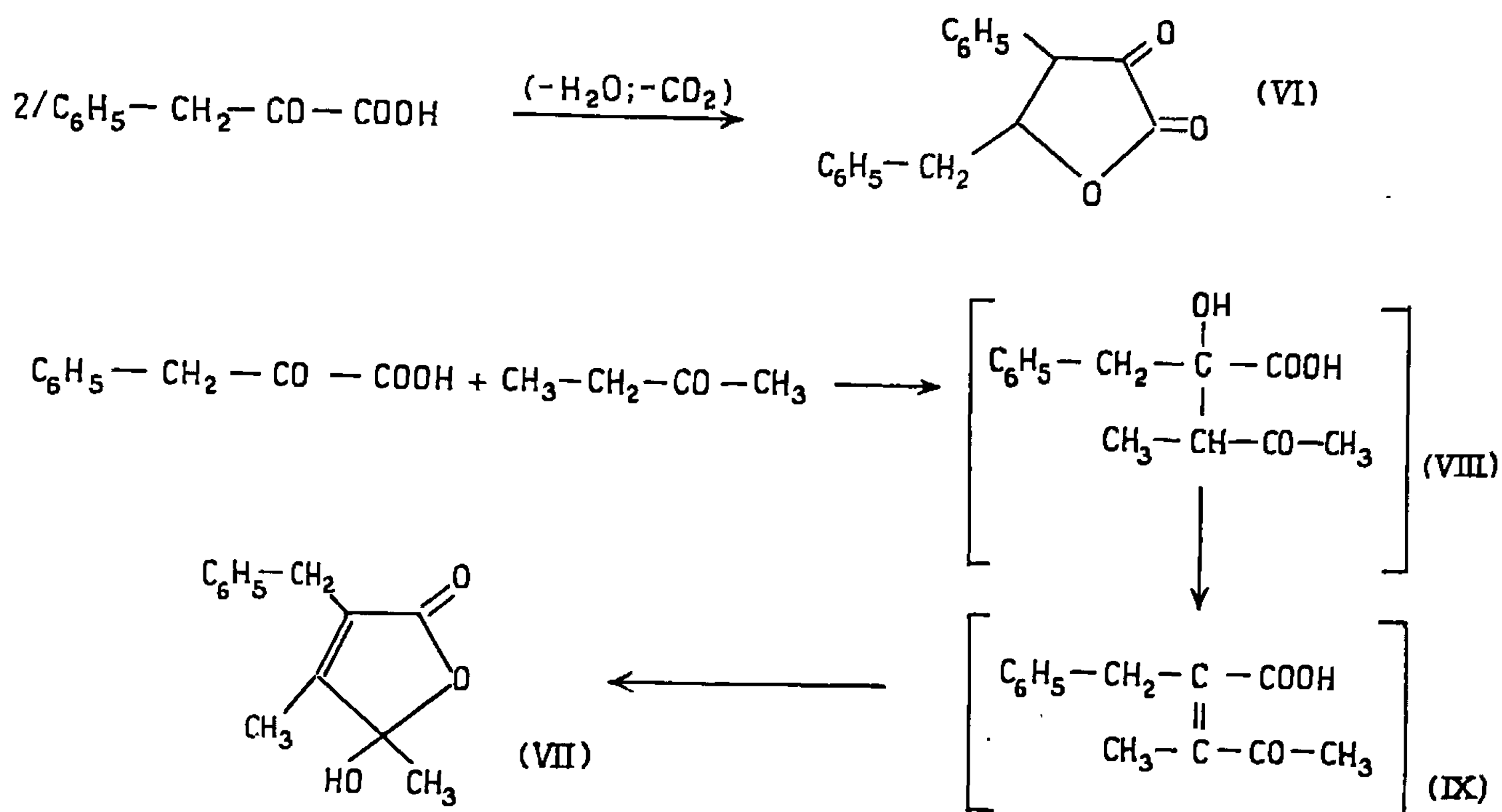


L'acide (V) existe sous la forme de cristaux blancs dont la structure a pu être définitivement vérifiée en comparant conjointement l'analyse centésimale, le dosage acidimétrique, les spectres ultraviolet, infrarouge et de R. M. N. De plus ce corps présente une fluorescence sous lumière ultraviolette.

Analyse de l'acide (V),  $C_{13}H_{12}O_2$ , calculé %, C 77,98; H 6,04; trouvé %, C 78,40; H 6,05. P. M. (acidimétrie) : trouvé, 200; théorie, 200.

4. A la suite des résultats obtenus, lors de la condensation en milieu acide de l'acide phénylpyruvique avec la benzylméthylcétone (<sup>4</sup>), nous avons examiné le comportement de la butanone avec l'acide phénylpyruvique dans les mêmes conditions.

Nous avons mis en présence des quantités équimoléculaires d'acide phénylpyruvique et de cétone en milieu acétique additionné d'une même quantité de HCl 10 N; le contact est prolongé 6 h à la température d'ébullition du solvant. L'acide acétique et l'acide chlorhydrique sont éliminés par distillation sous vide. Le résidu visqueux est mis en solution dans l'éther. La phase étheréc est épuisée méthodiquement par une solution de  $HKCO_3$  à 10 % puis par une solution de NaOH à 3 %. Les deux solutions séparées sont acidifiées par HCl 3 N, la première abandonne de l'acide phénylpyruvique qui n'a pas réagi, la deuxième laisse déposer un composé résineux coloré. Ce dernier a été purifié grâce à une technique chromatographique; nous avons utilisé une colonne de gel de silice Merck 0,05-2 mm. L'élution pratiquée au moyen d'un mélange benzène-éther-éthanol (85 : 10 : 15), permet de séparer l' $\alpha$ -cétolactone F 172° (VI) connue (<sup>8</sup>) et précédemment isolée (<sup>4</sup>), provenant de la duplication de l'acide  $\alpha$ -cétonique (Rdt 28 %), et la lactone F 94° (VII) (Rdt 20 %). Chaque fraction isolée est purifiée dans du benzène additionné d'hexane.





La lactone (VII) se présente sous forme de cristaux blancs. Le P. M. déterminé en milieu alcoolique par acidimétrie en présence de thymolphtaléine est de 221; théorie, 218. Analyse pour  $C_{11}H_{14}O_3$  : calculé %, C 71,54; H 6,47; trouvé %, C 71,74; H 6,35. L'oxydation permanganique en milieu acétonique donne naissance à de l'acide phénylpyruvique très facilement décelable par l'intense coloration verte qu'il donne avec  $FeCl_3$ . Le spectre infrarouge montre une bande à  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ -lactone  $\alpha$ -éthylénique); le spectre de R. M. N. permet de caractériser deux groupes méthyle, responsables des signaux à 114 et 92 c/s. Tous ces résultats confirment la structure proposée (VII).

En milieu alcalin, le méthyle en  $\alpha$  du carbonyle de la butanone réagit sur le carbonyle de l'acide phénylpyruvique. En phase acide, par contre, c'est l'hydrogène du groupe méthylène de cette cétone qui va participer à la réaction de cétolisation. Ceci est conforme à de nombreux exemples cités dans la littérature, montrant que l'hydrogène actif de la butanone en milieu alcalin est d'origine méthylique, alors que le proton activé en milieu acide est d'origine méthylénique (\*). On aboutit ainsi à un acide  $\alpha$ -alcool  $\gamma$ -cétonique (VIII) qui, en milieu acide, se déshydrate en un acide  $\alpha$ -éthylénique  $\gamma$ -cétonique (IX); le groupement cétonique pouvant exister sous forme d'hydrate de cétone, une lactonisation est possible en milieu acide. On isole ainsi la lactone du phényl-1 méthyl-3 carboxy-2 dihydroxy-4.4 pentène-2 (VII).

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 918.

(<sup>2</sup>) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1440.

(<sup>3</sup>) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 388.

(<sup>4</sup>) P. CORDIER et S. JUNG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3199.

(<sup>5</sup>) S. JUNG, *Thèse Doct. Pharm*, Strasbourg, 1965.

(<sup>6</sup>) R. HEMMERLE. *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1917.

(<sup>7</sup>) G. MORGAN, H. DREW et C. PORTER, *Ber.*, 58, 1925, p. 340.

(<sup>8</sup>) C. ERLLENMEYER jun. et N. KNIGHT, *Ber.*, 27, 1894, p. 2224.

(<sup>9</sup>) H. HAUSSLER et C. BRUGGER, *Ber.*, 77-79, 1944-1946, p. 152.

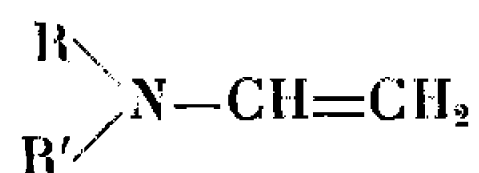
(Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie,  
2, rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'amines tertiaires N-vinyliques*. Note (\*)  
de M. ARMAND LATTES et M<sup>lle</sup> MONIQUE RIVIÈRE, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des amino-2 éthanols N-disubstitués plusieurs modes de préparation des amines tertiaires N-vinyliques ont été envisagés : thermolyse des esters acétiques, déshydrohalogénéation des dérivés  $\beta$ -halogénés, thermolyse des hydroxydes d'ammonium quaternaire. Seul ce dernier procédé conduit aux amines cherchées avec de bons rendements.

Dans le but d'étudier les propriétés énaminiques ou vinyliques des amines insaturées, nous nous sommes proposé de réaliser en premier lieu la synthèse de quelques amines tertiaires N-vinyliques.



R et R' : aliphatiques, cyclaniques ou aromatiques

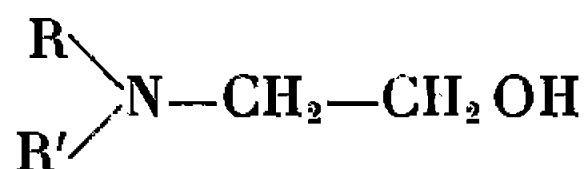
Peu de composés possédant cette structure ont été préparés.

En 1916, J. von Braun et G. Kirschbaum <sup>(1)</sup> ont obtenu la N-méthyl N-vinyl-aniline avec un faible rendement.

Par action de l'acétylène sur les amines secondaires, W. Reppe et coll. <sup>(2)</sup> ont isolé quelques amines N-vinyliques, malgré la formation, dans la plupart des cas, de quantités importantes de résines.

En 1961, Y. C. Chang et Ch. Price <sup>(3)</sup> ont préparé la N, N-divinyl-aniline et se sont surtout intéressés à sa polymérisation.

Pour notre étude, nous avons choisi comme matière première les amino-alcools :

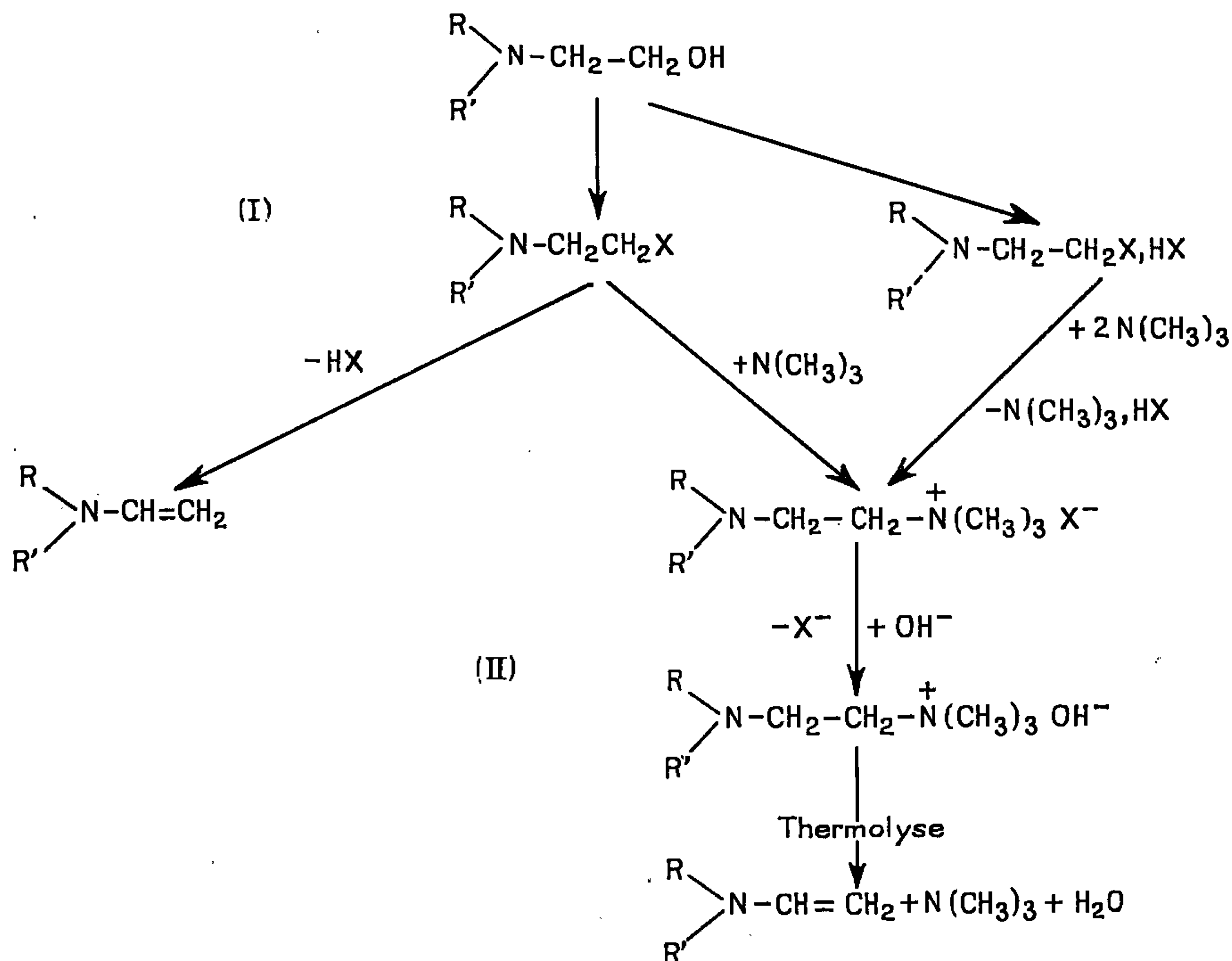


dont la préparation et la déshydratation catalytique ont été réalisées par ailleurs dans notre laboratoire [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)].

J. Noguchi et S. Yoshimoto <sup>(6)</sup> indiquent une méthode d'obtention de la N-méthyl N-vinyl-aniline par thermolyse de l'ester acétique du N-méthyl N-phényl-amino-2 éthanol. Nous avons repris cette réaction et montré que, dans les conditions décrites par les auteurs, on obtient un polymère et un mélange de produits parmi lesquels nous n'avons pu caractériser l'amine vinylique. Les constantes indiquées par ces auteurs ne correspondent d'ailleurs pas à celles déjà données par von Braun et coll. <sup>(1)</sup> ni à celles que nous avons pu déterminer.



Nous avons alors envisagé pour atteindre les amines vinyliques les deux voies résumées dans le schéma ci-dessous :



La déshydrohalogénéation (voie I) par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide, l'éther, l'hexane ou le toluène conduit surtout à des polymères de l'amine vinylique. En utilisant le butyl-lithium on obtient l'amine



La deuxième voie amène quelques remarques d'ordre expérimental. Elle suppose tout d'abord la formation d'une amine  $\beta$ -halogénée et sa transformation en sel d'ammonium quaternaire. Dans la plupart des cas, l'isolement des amines halogénées était délicat par suite, d'une part de leur facilité d'hydrolyse (<sup>1</sup>), d'autre part de la formation probable de sel de pipérazinium. Nous avons alors préféré traiter directement l'halohydrate de l'amine  $\beta$ -halogénée par la triméthylamine. L'halohydrate de triméthylamine précipite le premier dans l'alcool, tandis que le sel d'ammonium quaternaire est séparé.

La transformation du sel d'ammonium quaternaire en hydroxyde a été réalisée par passage d'une solution aqueuse sur résine anionique.

Ces deux remarques nous ont conduits à utiliser surtout les dérivés chlorés et à réaliser l'halogénéation par  $\text{SOCl}_2$  de préférence à  $\text{PCl}_3$  ou  $\text{PBr}_3$ .



En effet, le chlorhydrate de l'amine  $\beta$ -chlorée s'obtient avec de meilleurs rendements et les résines sont plus facilement régénérables.

Par thermolyse des hydrates d'ammonium quaternaire, à température voisine de  $100^{\circ}\text{C}$  et sous pression réduite, on obtient les amines vinyliques. Il est à remarquer que ce procédé, plus long, permet d'opérer à une température bien inférieure à celle de la thermolyse des acétates ( $580^{\circ}\text{C}$ ) et d'éviter ainsi une rapide polymérisation.

Les amines vinyliques préparées par ce procédé sont décrites dans le tableau suivant :

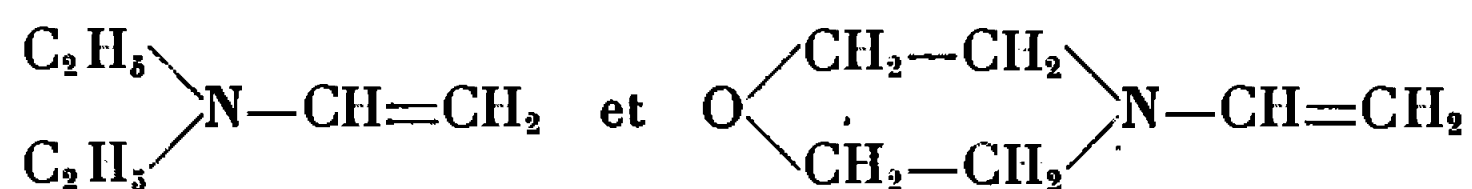
Amines.	É. ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm Hg}$ ).	$n_D^{25}$ .	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ).	Rdt (%).	Litt.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	89/10	1,587 2	1640	58	É <sub>16</sub> 98° ( <sup>1</sup> )
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ .....	73/5	1,572 7	1640	52	{ É <sub>10</sub> 81° $n_D^{25}$ 1,573 4 ( <sup>3</sup> )
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	30/17	1,698 2	1640	47	
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	57/11	1,482 0	1640	40	—
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})-\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	118/16	1,497 2	1640	48	—

*Remarques.* — 1° Dans aucun cas les spectres infrarouges ne montrent de bande NH ni de bande C=O.

2° Les rendements sont calculés à partir de l'aminoalcool.

3° Pour toutes les amines vinyliques du tableau précédent les analyses C, H, N sont excellentes.

Les composés suivants :



ont pu également être préparés par ce procédé et caractérisés par spectrographie infrarouge; mais, en raison de leur faible point d'ébullition, ils n'ont pu être séparés de l'eau de déshydratation et se sont rapidement hydrolysés.

Nous avons étudié quelques propriétés de ces substances et, en particulier, quelques réactions des énamines : réactions d'addition, d'addition et d'hydrolyse, formation de sels.

L'acétamide, la cyanhydrine de l'acétone, l'acide acrylique et l'acide perchlorique ont tous conduit à des polymères des amines vinyliques. Seule la parabenzoquinone semble, dans certains cas, conduire à une réaction d'addition actuellement à l'étude.



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Dans les préparations des dérivés  $\beta$ -bromés nous avons utilisé la méthode de Y. C. Chang et Ch. Price <sup>(3)</sup> que nous avons modifiée <sup>(7)</sup>, ce qui nous a conduits à de meilleurs rendements.

Les chlorhydrates de dérivés chlorés ont été préparés par la méthode de G. Gough et H. King <sup>(8)</sup> modifiée par M<sup>lle</sup> B. Tchoubar <sup>(9)</sup>.

Les sels d'ammonium quaternaire s'obtiennent directement par action du dérivé halogéné sur une solution alcoolique de triméthylamine. Les rendements sont quantitatifs.

L'originalité de nos préparations réside surtout dans la méthode de transformation du sel en hydroxyde d'ammonium quaternaire. Pour cela le sel d'ammonium en solution aqueuse diluée (0,1 mole/l) passe lentement sur une colonne remplie de résine anionique Dowex 2 (une goutte toutes les 5 s). La transformation est quantitative.

Par thermolyse de l'hydroxyde ainsi obtenu, il se forme beaucoup moins de polymères que lors de la préparation par l'hydroxyde d'argent humide où les traces d'argent semblent favoriser la polymérisation de l'amine vinylique.

Après évaporation de l'eau, à l'évaporateur rotatif, on reprend par l'alcool absolu, évapore celui-ci et porte à 100°C sous pression réduite (15 mm) en présence d'hydroquinone. Après distillation de l'énamine il reste au fond du ballon un polymère.

(\*) Séance du 23 mai 1966.

<sup>(1)</sup> J. VON BRAUN et G. KIRSCHBAUM, *Ber.*, 52, 1919, p. 2261-2265.

<sup>(2)</sup> W. REPPE, *Ann. Chem.*, 601, 1956, p. 128-138.

<sup>(3)</sup> E. Y. C. CHANG et CH. PRICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4650-4656.

<sup>(4)</sup> A. LATTES et A. VERDIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2037-2043.

<sup>(5)</sup> A. VERDIER et A. LATTES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1043-1049.

<sup>(6)</sup> J. NOGUCHI et S. YOSHIMOTO, *J. Chem. Soc. Japan*, 73, 1952, p. 331-333.

<sup>(7)</sup> M. RIVIERE, A. LATTES, LUU-SI-NANG et G. PITET, *Toulouse Pharmaceutique*, 11, n° 2, 1964, p. 2-7.

<sup>(8)</sup> G. GOUGH et H. KING, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2437.

<sup>(9)</sup> M<sup>lle</sup> B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 793.

(Laboratoire de Pétrochimie, Nouvelle Faculté des Sciences,  
et Département de Chimie, Institut National des Sciences appliquées,  
avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.)



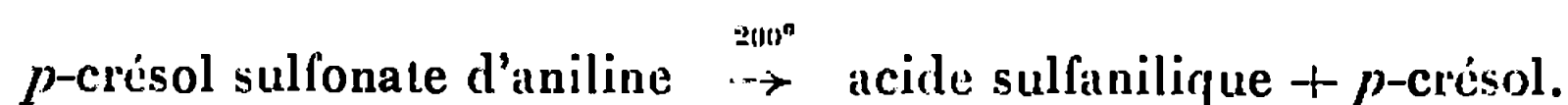
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition d'acides arylsulfoniques*. Note (\*) de MM. HENRI ZAMARIK et FRANK TATIBOUËT, présentée par M. Georges Champetier.

Par chauffage aux environs de 200° de sels d'amines aromatiques et d'acides phénol-sulfoniques, on constate la formation d'acide aminoarylsulfonique et de phénol.

Il a été signalé (1) que, par chauffage au-dessus de leur point de fusion de sels obtenus à partir d'amines aromatiques et d'acides arylsulfoniques, on obtient une transposition du groupement sulfonique qui passe du noyau de l'acide (sulfonique) sur celui de l'amine.

Sels d'aniline des acides suivants :	Transposition.	Produits obtenus : acide sulfanilique.
Acides :		
Méthyl-1 hydroxy-2 benzène sulfonique-4....	Oui	Orthocrésol
» -1 » -2 » » -5....	»	»
» -1 » -3 » » -6....	»	Métacrésol
» -1 » -4 » » -5....	»	Paracrésol
» -1 chloro -2 » » -4....	»	o-chlorophénol
» -1 » -4 » » -2....	»	Parachlorophénol
Hydroxy-1 benzène sulfonique-4.....	»	Phénol
Dihydroxy-1.2 » » -4.....	»	Orthodiphénol
» -1.3 » » -4.....	»	Résorcine
» -1.4 » » -2.....	»	Hydroquinone
Hydroxy carboxy-2 benzène sulfonique-4 (sulfosalicylique).....	»	Acide salicyclique
Naphtol-2 sulfonique-6.....	»	β-naphtol
Hydroxy-1 méthoxy-2 benzène sulfonique-4..	»	Gaïacol
Méthyl-1 benzène sulfonique-4.....	Non	Décomposition
Méthoxy-1 benzène sulfonique-4.....	»	»
Chloro-1 benzène sulfonique-4.....	»	»
Dichloro-1.2 benzène » -4.....	»	»
» -1.4 » » -2.....	»	»
Diméthyl-1.4 » » -2.....	»	»
Orthonitrobenzène sulfonique.....	»	»
Parasulfobenzoïque.....	»	»
Benzène sulfonique.....	»	»
α-naphtalène sulfonique.....	»	»
Thiophénolsulfonique-4.....	»	»
Hydroxy-1 nitro-2 benzène sulfonique-4..	»	»
Dihydroxy-1.3 nitro-2 » » -4..	»	»
Diméthoxy-1,2 benzène sulfonique-4.....	Oui	Acide sulfanilique + diméthoxy-1.2 benzène
» -1.3 » » -4.....	»	Diméthoxy-1.3 benzène
» -1.4 » » -2.....	»	» -1.4 »
Méthyl-1 méthoxy-4 benzène sulfonique-2...	»	Méthyl-1 méthoxy-4 benzène
» -1 » -2 » » -4...	»	» -1 » -2 »

Ainsi, par chauffage à 200° du crésolsulfonate d'aniline, on observe la transposition suivante :





Nous avons cherché à étendre cette réaction et à déterminer l'influence des substituants de l'un ou l'autre noyau sur la réaction.

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau.

L'examen des résultats obtenus montre que la possibilité de transposition est étroitement liée à la nature des substituants de l'acide sulfonique. En particulier, l'existence d'une fonction phénol rend possible la transposition ou encore celle de deux groupements méthoxy, ou un méthoxy et un méthyl.

Il semble qu'il soit nécessaire qu'il existe sur le noyau des substituants ayant un effet donneur global accentué, soit par un groupe fortement donneur ( $-\text{OH}$ ) ou par l'accumulation de groupements plus faiblement donneurs ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ).

Il est à remarquer que la présence d'un groupement accepteur ( $-\text{NO}_2$ ) annule l'effet donneur d'un  $-\text{OH}$  par exemple, et c'est ainsi que l'acide orthonitrophénol sulfonique ne se transpose pas.

Le travail est poursuivi par l'étude de l'influence de la structure de l'amine réceptrice.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) F. TATIBOUËT et R. SETTON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 382.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences,  
Orléans, Loiret.)



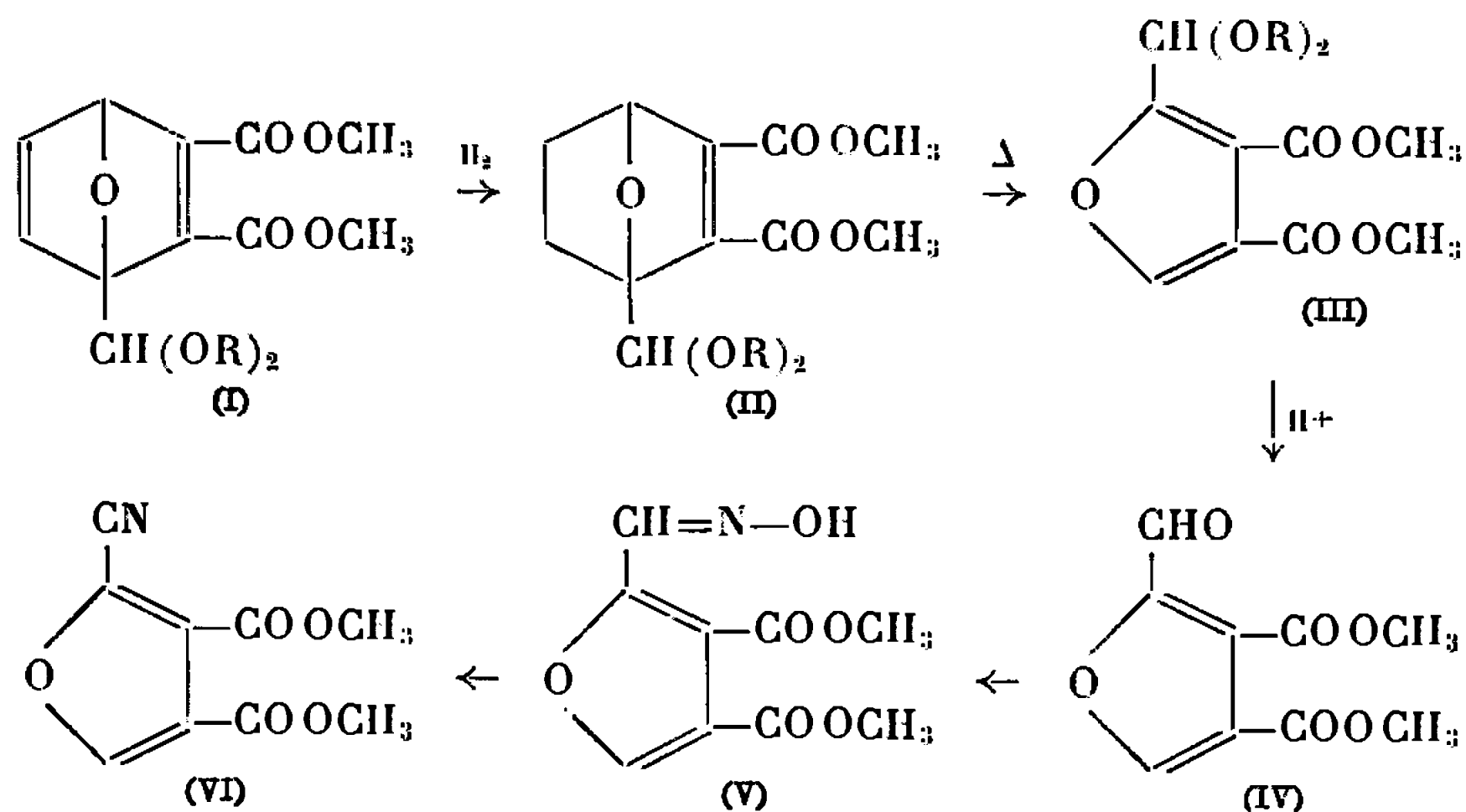
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés substitués du dicarbométhoxy-3.4 furanne*. Note (\*) de MM. LOUIS MAVOUNGOU GOMÈS, MAURICE LAMANT et OLIVIER RIOBÉ, présentée par M. Georges Champetier.

L'acétylène dicarboxylate de méthyle se condense par synthèse diénique avec le furfural, le furonitrile et le furoate de méthyle. La semi-hydrogénation des dérivés d'addition, suivie du craquage thermique, conduit respectivement aux [formyl-2, cyano-2, carbométhoxy-2] dicarbométhoxy-3.4 furannes. Les composés formylés, et cyanés sont aussi obtenus à partir des acétals du furfural.

A. P. Dunlop et Peters <sup>(1)</sup>, confirmant les expériences de Van Campen et Johnson <sup>(2)</sup> qui notaient l'impossibilité de condenser l'anhydride maléique avec le furanne substitué en  $\alpha$  par des groupes CN, COOR et NO<sub>2</sub>, ont ajouté le furfural comme diène non réactif. Ils ont attribué ce phénomène à la conjugaison des substituants électroattracteurs avec le cycle furannique, qui diminue la densité électronique du système diénique.

Dans nos travaux relatifs au furfural, nous avons signalé [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>] la possibilité d'utiliser les acétals de cet aldéhyde en synthèse diénique en les opposant, soit à l'anhydride maléique, soit à l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Dans ce dernier cas, nous obtenons les *acétals* du *formyl-1 dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5* (I).

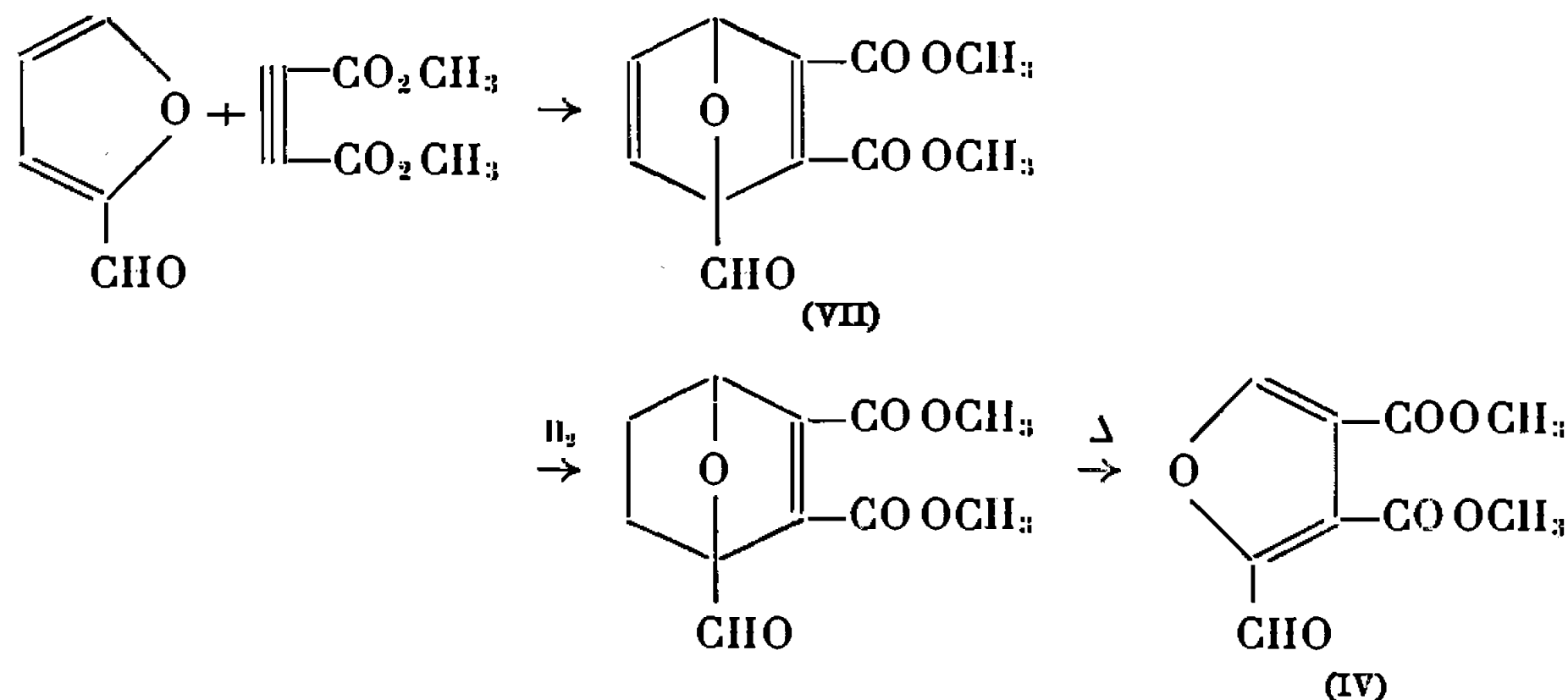
Ces dérivés d'addition sont stables et peuvent être hydrogénés partiellement. Les dérivés (II) sont alors soumis à la pyrolyse par la réaction d'Alder-Rickert <sup>(6)</sup>, et transformés, avec départ d'éthylène, en *acétals* du *formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne* (III). Après hydrolyse en milieu hydroalcoolique, on isole le *formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne* (IV), l'*oxime* (V) est déshydratée par l'anhydride acétique en *cyano-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne* (VI) :





Pour vérifier l'inaptitude en synthèse diénique du furfural, nous avons tenté sa condensation avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le produit d'addition (VII) qui ne peut être isolé, ni par cristallisation, ni par distillation, en raison de sa thermolabilité, est soumis à une semi-hydrogénation catalytique, puis au cracking thermique.

Nous obtenons directement le dérivé (IV) caractérisé par ses constantes physiques et ses analyses.



Le mode opératoire est le suivant : on porte à reflux pendant 40 h dans le benzène, un mélange équimoléculaire de furfural et d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le benzène est chassé, et le résidu est hydrogéné sous pression normale et à température ambiante dans l'éthanol en présence de charbon palladié à 10 %; l'opération est arrêtée après fixation d'une molécule d'hydrogène. Après avoir chassé l'éthanol, le résidu est chauffé sous pression réduite. On recueille des fractions de tête jusqu'à 110°. La température est alors portée à 200° pour assurer la pyrolyse. Le dégagement d'éthylène perturbe la pression et lorsqu'elle se rétablit on distille le résidu.

Nous avons opéré de même avec le *cyano-2 furanne* et le *carbométhoxy-2 furanne*, composés qui n'avaient jamais été opposés à l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Nous obtenons le *cyano-2 diméthoxy-3.4 furanne* (VI) et le *tricarbométhoxy-2.3.4 furanne* (VIII).

Dans ce dernier cas, après la pyrolyse il n'est pas nécessaire de distiller (VIII), le dérivé cristallisant très facilement par refroidissement.

*Formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne* (IV) :  $E_{10}$  192°; F 80-81°;  $\nu_{\text{C=O ester}}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O aldéhyde}}$  1680  $\text{cm}^{-1}$ .

*Analyse* :  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$ , calculé %, C 50,94; H 3,77; trouvé %, C 50,90; H 3,30.

*Semicarbazone* : F 240-241° (éthanol).

*Analyse* :  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$ , calculé %, C 44,61; H 4,09; N 15,61; trouvé %, C 45,10; H 4,20; N 15,90.

*Oxime* (V) : 132,5-133° (benzène).



*Analyse* :  $C_9H_9NO_6$ , calculé %, C 47,57; H 3,96; N 6,17; trouvé %, C 47,20; H 3,80; N 6,35.

*Cyano-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne* (VI) :  $\bar{E}_{12-13}$  162-163° (forte tendance à la surfusion);  $n_D^{17,5}$  1,4992;  $d_4^{21}$  1,289; F 33°;  $\nu_{C=O}$  1725  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{C\equiv N}$  2 220  $cm^{-1}$ .

*Analyse* :  $C_9H_7NO_5$ , calculé %, C 51,67; H 3,35; N 6,70; trouvé %, C 51,60; H 3,60; N 6,80.

*Tricarbométhoxy-2.3.4 furanne* (VIII) :  $C_{10}H_{10}O_7$ , F 108° (éthanol) [litt. 108°,5 (7)];  $\nu_{C=O}$  1725  $cm^{-1}$  (très large).

Les rendements en produits obtenus par la dernière méthode sont plus faibles que ceux observés lorsqu'on utilise la voie des acétals, mais cette méthode directe a pour principal intérêt de montrer que les dérivés du furanne substitués en  $\alpha$  par des groupements *électroattracteurs* se prêtent à la synthèse diénique. Nous nous proposons de l'étendre à d'autres dérivés du furanne.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(1) A. P. DUNLOP et PETERS, *The furans*, Reinhold Publishers Corp., New York, 1953, p. 61-62.

(2) VAN CAMPEN et JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 430.

(3) O. RIOBÉ, M. LAMANT et L. MAVOUNGOU GOMÈS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 467.

(4) M. LAMANT, L. MAVOUNGOU GOMÈS et O. RIOBÉ, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1740.

(5) L. MAVOUNGOU GOMÈS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2420.

(6) ALDER-RICKERT, *Ber.*, 70, 1937, p. 1354.

(7) REICHSTEIN, GRÜSSNER, SCHINDLER et HARDERER, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 276.

(Laboratoire de Chimie organique II,  
Faculté libre des Sciences,  
B. P. n° 858, Angers, Maine-et-Loire.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des hydrures et halogénohydrures organo-germaniques sur le chlorure de propargyle*. Note (\*) de MM. MICHEL MASSOL, JACQUES SATGÉ et MICHEL LESBRE, présentée par M. Georges Champetier.

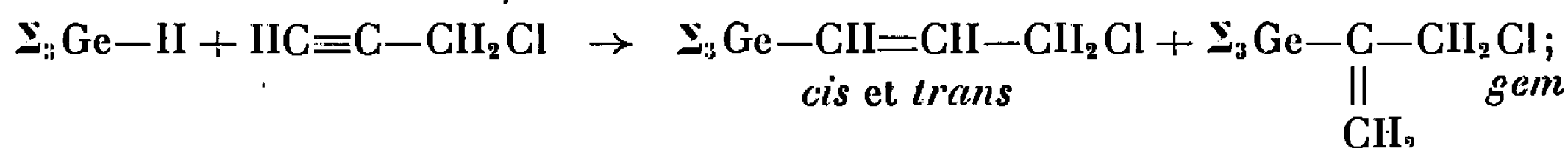
Dans l'action du chlorure de propargyle sur la séquence de composés :  $R_3\text{GeH}$ ,  $R_2(\text{Cl})\text{GeH}$ ,  $R(\text{Cl}_2)\text{GeH}$  et  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  trois réactions compétitives sont mises en évidence : addition sur la triple liaison, réduction du chlorure de propargyle en propyne et condensation avec formation d'un organogermanique  $\beta$ -acétylénique.

Les pourcentages relatifs de ces différentes réactions dépendent étroitement des conditions expérimentales et de la nature des hydrures germaniés envisagés. Ils permettent de préciser la polarité de la liaison  $\text{Ge—H}$  en fonction des substituants liés au germanium.

Dans le cadre général de l'étude de la réactivité de la liaison germanium-hydrogène, nous avons envisagé de confronter la série des trois dérivés :  $\text{Et}_3\text{GeH}$ ,  $\text{Et}_2(\text{Cl})\text{GeH}$  et  $\text{Et}(\text{Cl}_2)\text{GeH}$  avec le chlorure de propargyle, dont l'action sur le germanochloroforme  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  avait été étudiée par Mironov et Gar (<sup>1</sup>).

A. Trois types de réactions ont pu être observés :

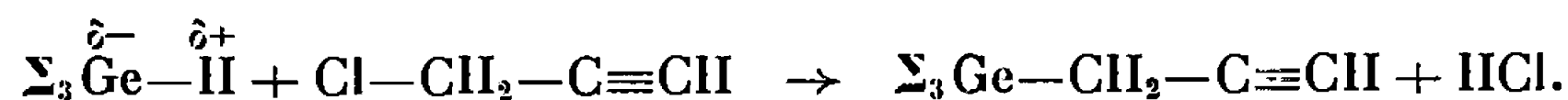
a. *Addition* sur la triple liaison acétylénique avec formation de dérivés insaturés, linéaires ou ramifiés :



b. *Réduction* du chlorure en propyne facilitée par le caractère réducteur de l'hydruire germanique :



c. *Condensation* avec élimination de  $\text{HCl}$  et formation de l'organogermanique  $\beta$ -acétylénique quand l'hydrogène de la liaison  $\text{Ge—H}$  a un caractère positif :



Les pourcentages relatifs des réactions *a*, *b*, *c* diffèrent considérablement suivant les hydrures envisagés et suivant les conditions expérimentales, comme le montre le tableau I.

— Pour  $\text{Et}_3\text{GeH}$  le caractère réducteur du composé et la polarisation  $\overset{\delta+}{\text{Ge}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{H}}$  (<sup>2</sup>) expliquent la formation importante de  $\text{Et}_3\text{GeCl}$ , particuliè-



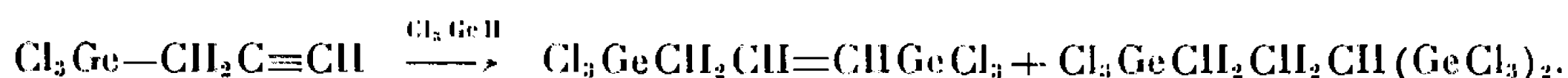
TABLEAU I.

	Conditions expérimentales.			% relatifs.		
	<i>t</i> (°C).	Catalyseur.	Solvant.	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
Et <sub>3</sub> GeH.....	25	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	—	65	35	0
	80	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	20	80	0
Et <sub>2</sub> (Cl)GeH.....	150	(tube scellé)	—	80	20	0
	80	AIBN	—	85	15	0
	80	ou ultraviolet	—	—	—	—
Et <sub>2</sub> (Cl <sub>2</sub> )GeH.....	25	—	—	90	~0	10
	80	—	CH <sub>3</sub> CN	75	0	25
Cl <sub>3</sub> GeH (1).....	25	—	Éther	0	0	~90

rement au sein de solvants polaires comme l'acétonitrile. La réaction d'addition catalysée sur H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> a lieu dès la température ordinaire, même en présence d'hydroquinone.

— *Pour* Et<sub>2</sub>(Cl)GeH l'effet attracteur du chlore diminue la polarité de la liaison Ge—H et par suite le pouvoir réducteur. La réaction d'addition est nettement prépondérante (80 %), elle doit être essentiellement radicalaire, car favorisée par les initiateurs de radicaux libres : azobisisobutyronitrile ou irradiation ultraviolette. Au sein de l'acétonitrile, c'est au contraire la réduction qui devient prépondérante.

— *Pour* Et(Cl<sub>2</sub>)GeH l'addition est à peu près univoque lorsqu'on opère sans solvant : elle démarre dès la température ordinaire, en l'absence de catalyseur; par contre, elle est complètement bloquée en présence d'hydroquinone. Dans l'acétonitrile la présence de produits plus lourds di- et trigermaniés correspond à un pourcentage notable de condensation : leur formation peut s'expliquer par addition d'une ou deux molécules d'hydrure sur le dérivé β-acétylénique de condensation suivant un processus analogue à celui observé par Mironov sur le germanochloroforme (1)



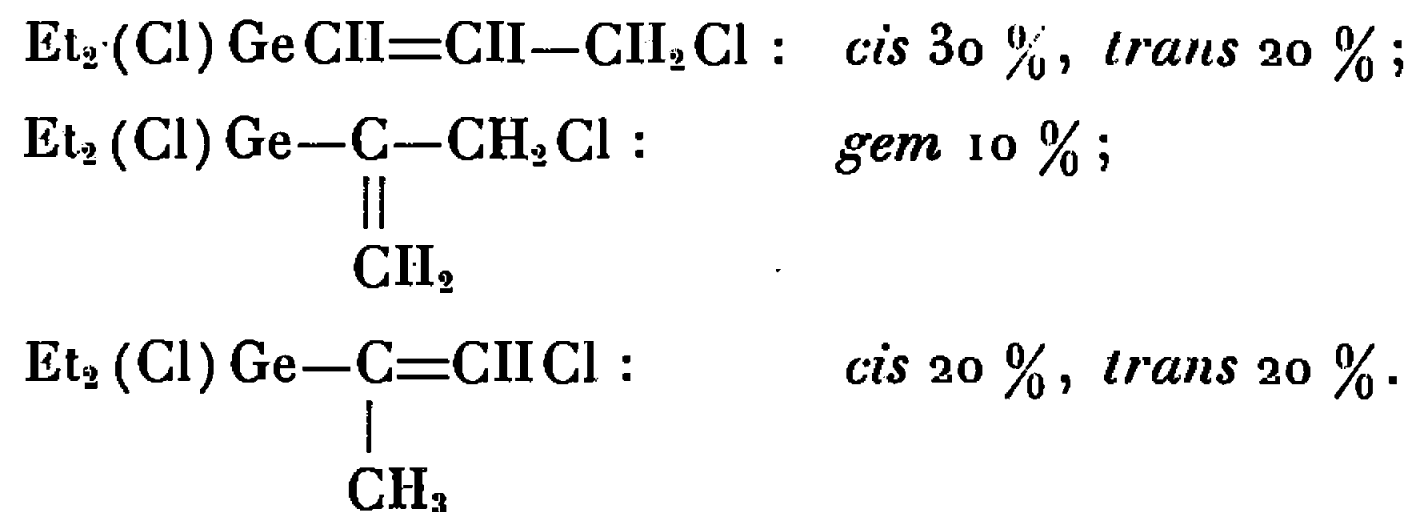
Mais dans ce dernier cas (Cl<sub>3</sub>GeH), la réaction de condensation est univoque, il n'est pas signalé d'addition ou de réduction avec le chlorure de propargyle.

B. L'étude dans chaque cas des proportions relatives des dérivés d'addition linéaires ou ramifiés permet de confirmer l'évolution de la polarité de la liaison Ge—H et les mécanismes réactionnels envisagés. Les différents isomères ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse, leur

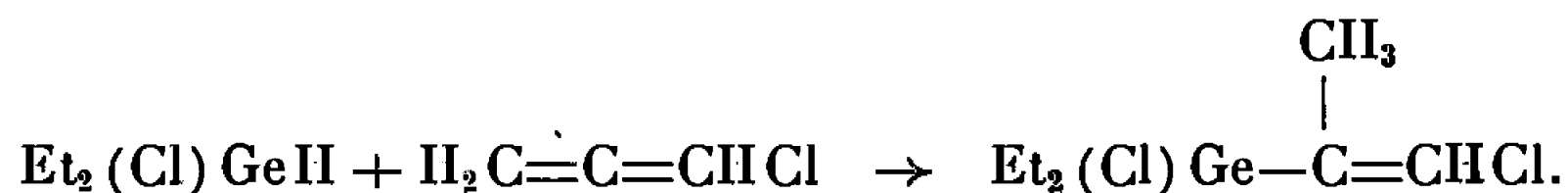


structure établie par spectroscopie infrarouge et R. M. N.; les pourcentages relatifs sont donnés ci-après :

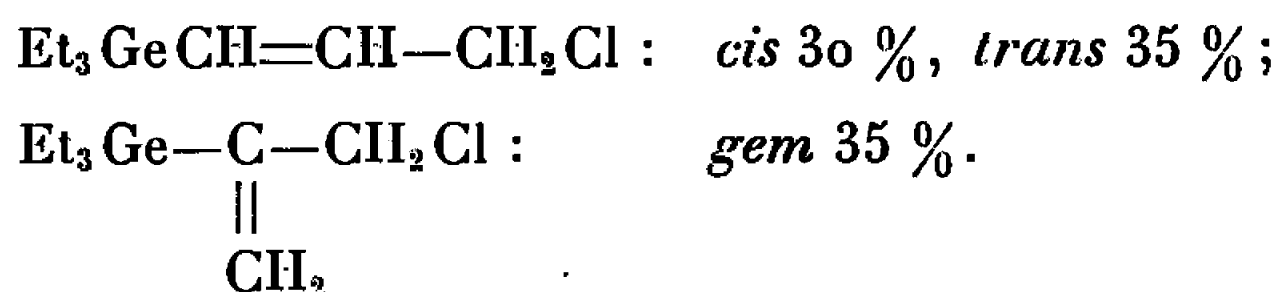
— *Pour*  $\text{Et}_2(\text{Cl})\text{GeH}$ , cinq isomères quelles que soient les conditions. A  $80^\circ$ , en présence d'azobisisobutyronitrile les proportions de ces isomères sont les suivantes :



La formation inattendue de ces deux derniers dérivés n'a pu s'expliquer que par addition du diéthylchlorogermane sur le chloropropadiène. La transposition allénique de l'halogénure de propargyle, déjà observée par Jacobs et Brill <sup>(3)</sup> permettrait l'addition du chlorogermane sur la forme allénique, le groupe germanié très encombré se fixant sur le carbone 2 :



— *Pour*  $\text{Et}_3\text{GeH}$ , trois isomères. Sur  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , sans solvant :



On voit que le pourcentage du dérivé gem croît avec le caractère hydrure de l'atome d'hydrogène lié au germanium.

— *Pour*  $\text{Et}(\text{Cl}_2)\text{GeH}$ , deux isomères seulement :



A la différence du silane isologue  $\text{Et}(\text{Cl}_2)\text{SiH}$  qui s'additionne sur le chlorure de propargyle en donnant des quantités égales d'isomères linéaire et ramifié <sup>(4)</sup>, l'éthyldichlorogermane s'additionne uniquement de façon linéaire, le radical germanié dû à la scission homolytique de la liaison  $\text{Ge}-\text{H}$  se fixant préférentiellement en bout de chaîne; cette différence de comportement doit être rattachée à une différence de polarité des liaisons  $\text{M}-\text{H}$ , la liaison  $\text{Ge}-\text{H}$  étant notoirement moins polaire dans le sens  $\overset{\delta+}{\text{Ge}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$ , que la liaison  $\overset{\delta+}{\text{Si}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$  <sup>(5)</sup>.



D'autre part, le mode de scission de la liaison Ge—H varie en fonction de l'électronégativité des substituants liés au germanium : essentiellement hétérolytique pour  $\text{Et}_3\text{GeH}$ , radicalaire ou ionique dans  $\text{Et}_2\text{GeHCl}$  suivant les conditions expérimentales, il devient purement homolytique pour  $\text{Et}(\text{Cl}_2)\text{GeH}$ ; et vraisemblablement ionique dans  $\text{Cl}_3\text{GeH}$ , avec la polarité  $\overset{\delta-}{\text{Ge}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ .

Si, d'après les résultats récents de résonance magnétique protonique, on admet pour l'électronégativité du germanium un chiffre compris entre 2,00 et 2,10 [(<sup>6</sup>), (<sup>7</sup>)], donc très voisin de celui de l'hydrogène, ce faible écart peut expliquer la facile inversion de polarité de la liaison Ge—H, en accord avec l'évolution de la réactivité dans la série  $\text{R}_n\text{Cl}_{3-n}\text{GeH}$  que nous venons d'étudier.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) V. F. MIRONOV et T. K. GAR, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 2, 1965, p. 291.

(<sup>2</sup>) J. SATGÉ, *Ann. Chim.*, (6), 1961, p. 519.

(<sup>3</sup>) T. L. JACOBS et W. F. BRILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1963, p. 1314.

(<sup>4</sup>) V. F. MIRONOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 153, 1963, p. 848.

(<sup>5</sup>) F. G. A. STONE, *Hydrogen Compounds of the group IV*, Prentice Hall, 1962, p. 88.

(<sup>6</sup>) A. L. ALLRED et E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 1961, p. 167.

(<sup>7</sup>) H. SPIESECKE et W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 722.

(Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences,  
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)



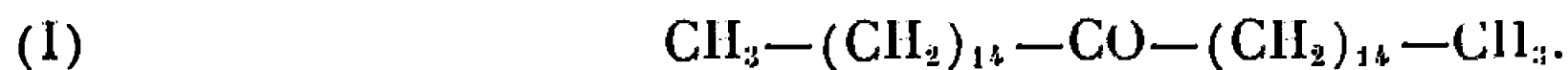
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et structure des Nocardones, cétones à haut poids moléculaire de Nocardia asteroides* (1). Note (\*) de Mlle CLAUDETTE BORDET et M. GEORGES MICHEL, présentée par M. Jean Roche.

La fraction insaponifiable de *Nocardia asteroides* contient des cétones à haut poids moléculaire. À côté de la palmitone (I) existent plusieurs cétones mono-, di- et triéthyléniques, les *nocardénones*, *nocardodiénones* et *nocardotriénones* représentées respectivement par les formules (III a), (III b), (III c).

Nous avons décrit précédemment l'isolement et la structure des nocardols, alcools homologues mono-, di- et triéthyléniques ayant de 49 à 59 atomes de carbone [(2), (3)]. La fraction insaponifiable de *Nocardia asteroides* renferme également des composés dont la nature cétonique est indiquée par spectrométrie infrarouge. Ils sont élués sur colonne d'alumine par l'hexane. Ils contiennent, à côté de petites quantités de palmitone, d'autres cétones de poids moléculaire élevé, les *nocardones*. La fraction cétonique est purifiée par chromatographie en couches minces de gel de silice avec le solvant hexane-éther (93 : 7) suivie d'une nouvelle chromatographie sur plaques de gel de silice imprégné de nitrate d'argent. On observe quatre taches A, B, C, D de  $R_f$  respectifs : 0,85, 0,64, 0,28 et 0,07. Des chromatographies en couches minces préparatives permettent d'obtenir les différentes cétones en quantité suffisante pour l'étude structurale.

*Substance A*,  $R_f$  0,85 : Elle donne par spectrométrie de masse un pic principal à 450 avec deux pics d'homologues de faible intensité à 422 et 478. Le pic  $M = 450$  correspond au pic moléculaire de la palmitone  $C_{31}H_{62}O$ . Le spectre présente en outre les pics à 239 :  $[CH_3-(CH_2)_{14}-CO]^+$  et 254 :  $\left[ CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\substack{| \\ OH}}{C=CH_2} \right]^+$ , ce dernier provenant de la coupure

de la liaison en  $\beta$  de la fonction cétone avec réarrangement de Mac Lafferty (4). Ce spectre est celui de la palmitone :



L'identification est complétée par chromatographie gaz-liquide sur colonne de silicone rubber en comparaison avec la palmitone authentique.

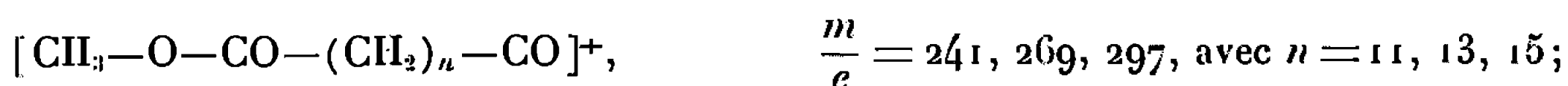
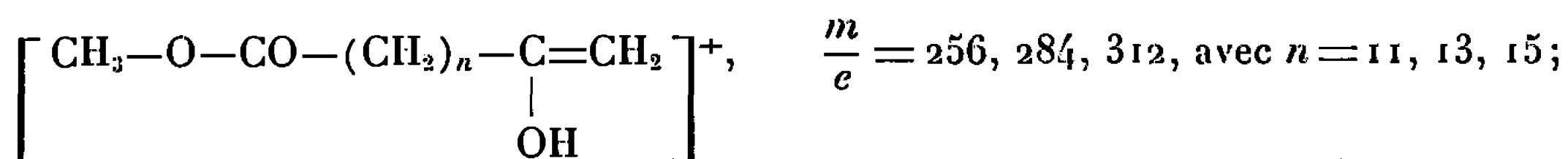
ÉTUDE DES CÉTONES B, C, D. — La technique utilisée comprend une ozonolyse suivie de l'estérification par le diazométhane des acides obtenus, puis la séparation des monoesters, diesters et esters cétoniques par chromatographie en couches minces préparative sur plaques de gel de silice dans le solvant hexane-éther (95 : 5) suivant la méthode mise au point pour l'étude des nocardols (3). Les mono et diesters,  $R_f$  respectifs 0,58 et 0,06, sont identifiés par chromatographie gaz-liquide. La structure des esters cétoniques,  $R_f$  0,20, est déterminée par spectrométrie de masse. La spectrométrie de masse est également effectuée sur chacune des cétones purifiées.



*Étude des produits de coupure.* — Les esters cétoniques provenant de l'ozonolyse des trois cétones B, C, D présentent un spectre de masse identique. On distingue trois pics moléculaires à 452, 480, 508 correspondant aux homologues :



avec  $n + m = 25, 27, 29$ , un pic d'intensité beaucoup plus faible à 536 correspond à l'homologue supérieur  $n + m = 31$ . Les deux pics les plus importants à 452 et 480 ont sensiblement la même intensité. On trouve, d'autre part, les pics M - 31 correspondant au départ de  $O-CH_3$  :  $[OC-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_m-CH_3]^+$  à 421, 449 et 477. Les autres pics importants proviennent de la coupure de la liaison  $\alpha$  de la fonction cétone et de la liaison  $\beta$  avec réarrangement de Mac Lafferty :



Par conséquent, les esters cétoniques ont la formule générale (II), avec  $n = 11, 13, 15$  et  $m = 12, 14$ , les composés les plus abondants correspondant à  $n = 11, 13$  et  $m = 14$ .

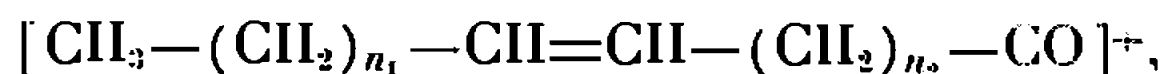
L'identification des esters cétoniques précise l'emplacement d'une des doubles liaisons. La chromatographie gaz-liquide des monoesters et diesters provenant de l'ozonolyse permet de déterminer la position des autres doubles liaisons des cétones di- et triéthyléniques. La cétone B donne les monoacides de  $C_{13}$  à  $C_{23}$  et ne donne pas de diacides. Avec les cétones C et D on obtient les monoacides de  $C_{11}$  à  $C_{16}$ . Les diacides vont de  $C_9$  à  $C_{16}$  pour la cétone C et de  $C_8$  à  $C_{13}$  pour la cétone D. Le spectre ultraviolet de la nocardone D ne donne aucune absorption, ce qui élimine l'éventualité de doubles liaisons conjuguées.

*Spectrométrie de masse des cétones.* — Chacun des composés B, C, D présente les pics à 211 et 239 déjà rencontrés dans les spectres des esters cétoniques et provenant des fragments  $[\text{CO}-(\text{CH}_2)_{12,14}-\text{CH}_3]^+$ . On observe en outre une série de pics moléculaires appartenant à des cétones homologues et les pics de fragmentation en  $\alpha$  de la fonction cétone :

*Composé B* :  $\bar{M} = 672, 700, 728, 756, 784$  correspondant aux cétones monoéthyléniques de  $C_{47}$  à  $C_{55}$ , pics principaux à 700 et 728 pour  $C_{49}H_{96}O$



et  $C_{51}H_{100}O$ , pics de fragmentation à 461, 489, 517, 545, 573 pour



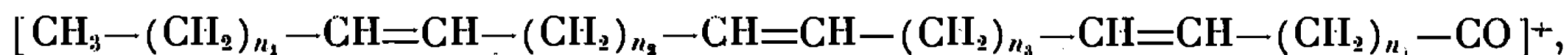
le plus intense est à 517 :  $n_1 + n_2 = 32$ .

*Composé C* :  $M = 698, 726, 754, 782$  correspondant aux cétones diéthyléniques de  $C_{49}$  à  $C_{55}$ , pic principal à 726 :  $C_{51}H_{98}O$ , pics de fragmentation à 487, 515, 543, 571 pour



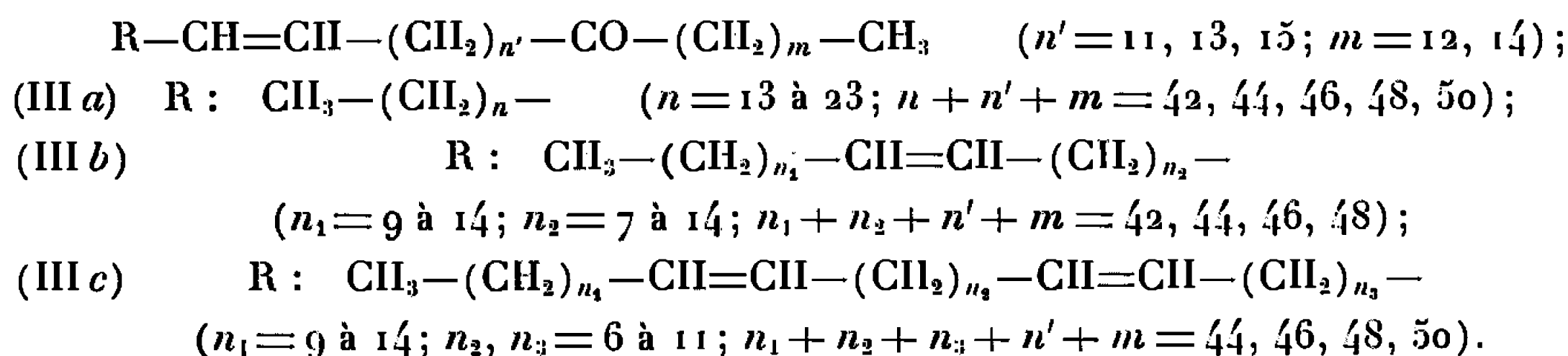
les plus intenses à 515 et 543 correspondent à  $n_1 + n_2 + n_3 = 30, 32$ .

*Composé D* :  $M = 752, 780, 808, 836$  correspondant aux cétones triéthyléniques de  $C_{53}$  à  $C_{59}$ , pic principal à 780 :  $C_{55}H_{100}O$ , pics de fragmentation à 541, 569, 597, 625, 653 pour



les plus intenses à 569 et 597 correspondent à  $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 32, 34$ .

**CONCLUSION.** — Les nocardones comprennent trois types de cétones respectivement mono-, di- et triéthyléniques que nous proposons d'appeler par analogie avec les nocardols identifiés précédemment <sup>(3)</sup> : *nocardénones*, *nocardodiénones*, *nocardotriénones*. On peut leur attribuer les formules respectives (III a), (III b), (III c) :



On retrouve un fragment commun dans les formules des trois types de nocardones et il est intéressant de souligner leur parenté structurale avec les nocardols <sup>(5)</sup>.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(1) 15<sup>e</sup> Communication sur les constituants des *Nocardia*; 14<sup>e</sup> Communication, voir <sup>(2)</sup>.

(2) G. MICHEL et E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 651.

(3) C. BORDET et G. MICHEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1294.

(4) F. W. MAC LAFFERTY, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 82.

(5) MM. B. C. Das et P. Varenne ont effectué les spectres de masse à l'Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette.

Ces recherches ont bénéficié de subventions de la Fondation Waksman pour le Développement des Études microbiologiques en France et du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-02-83-8.

(Laboratoire de Chimie biologique,  
Faculté des Sciences de Lyon,  
43, boulevard du 11-novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.)



## NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Susceptibilité magnétique et anisotropie optique des bases puriques et pyrimidiques.* Note (\*) de MM. **GEORGES FOURCHE**, **ADOLPHE PACAULT**, Correspondant de l'Académie, **PIERRE BOTHOREL** et **JEAN HOARAU**.

Les mesures de susceptibilités magnétiques moyennes de base puriques et pyrimidiques à l'état solide, permettent de montrer :

— que les rapports d'anisotropie expérimentale et théorique sont difficiles à comparer;

— qu'il existe une assez bonne corrélation expérimentale entre la radiorésistance de ces molécules et leur délocalisation électronique.

On montre, enfin, que l'anisotropie optique moléculaire de quelques bases puriques et pyrimidiques, en solution dans l'alcool éthylique ou l'ammoniaque, est anormalement élevée.

1. SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE : ÉTUDE MAGNÉTOCHIMIQUE. — A. *Résultats.* — Les mesures de susceptibilité diamagnétique des bases puriques et pyrimidiques ont été effectuées à l'aide d'une balance magnétique de translation de type « Weiss Foex Forrer » [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)] après purification soignée (sublimation sous vide partiel ou bien dissolution dans un solvant convenable, puis filtration et évaporation) des poudres cristallines utilisées. Ces mesures sont relatives, le corps de référence étant l'eau dont la susceptibilité spécifique est  $-0,720 \cdot 10^{-6}$ .

Les susceptibilités molaires, déterminées à 1 % près, sont données tableau I (colonne 2) et peuvent être comparées à celles de Wocrnley (<sup>4</sup>), tableau I (colonne 3), qui sont généralement plus faibles en valeur absolue.

TABLEAU I.

Composés. 1.	K mesuré ( $-10^{+6}$ ).		$\Sigma K_A + n\lambda$ ( $-10^{+6}$ ).	$\Lambda$ ( $-10^{+6}$ ).	$\Delta K = 3\Lambda$ ( $-10^{+6}$ ).	$\rho_{\text{exp}}$ 7.	$\rho_{\text{théor}}$ 8.
	2.	3.					
Purine.....	67,6	—	42,12	25,4	76,2	1,43	—
Adénine.....	73,5	60,4	50,60	22,9	68,7	1,29	1,12
Guanine.....	73,0	68,0	54,33	18,6	55,8	1,05	0,617
Hypoxanthine.....	67,0	—	45,85	21,1	63,3	1,19	0,704
Xanthine.....	67,6	—	49,58	18,0	54	1,01	0,436
Acide urique.....	75,2	66,2	53,31	21,8	65,4	1,23	0,240
Pyrimidine.....	44,0	—	30,47	13,5	40,5	0,762	—
Cytosine.....	54,3	55,8	42,68	11,6	34,8	0,655	0,283
Uracil.....	49,1	46,6	37,93	11,1	33,3	0,627	0,107
Thymine.....	62,2	57,1	49,79	12,4	37,2	0,700	—
Imidazole.....	41,1	—	29,92	11,1	33,3	0,627	0,385



Les calculs ont été effectués à l'aide de la systématique de Pascal [(<sup>3</sup>) (<sup>6</sup>) (<sup>21</sup>)]. La susceptibilité magnétique de l'azote ou du groupement C=N n'étant pas connue avec une précision sensiblement meilleure dans la systématique révisée (<sup>7</sup>), (<sup>22</sup>), l'utilisation des valeurs de l'une ou l'autre systématique conduit dans ce cas particulier, sensiblement au même résultat. Dans le tableau précédent, nous désignons par :

$\sum K_A$ , la somme des susceptibilités atomiques;

$n$ , le nombre de liaisons doubles correspondant à une formule de Kékulé;

$\lambda$ , l'incrément de la double liaison éthylénique ( $= +5,45 \cdot 10^{-6}$ ) que nous avons adopté pour toutes les doubles liaisons des composés étudiés;

$\Lambda = K_{\text{mesuré}} - (\sum K_A + n\lambda)$ , un incrément de délocalisation électronique; critère numérique de la mobilité des électrons  $\pi$  dans une molécule (<sup>8</sup>);

$\Delta K$ , l'exaltation de l'anisotropie magnétique due uniquement à la conjugaison [(<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>)];

$\rho_{\text{exp}}$ , le rapport de l'anisotropie expérimentale  $\Delta K$  à celle du benzène pris comme référence (<sup>11</sup>);

$\rho_{\text{théor}}$ , le même rapport que précédemment mais calculé théoriquement par Veillard, Pullman et Berthier (<sup>12</sup>).

**B. Étude magnétochimique.** — L'étude magnétochimique a montré (<sup>13</sup>) que les bases puriques existaient vraisemblablement à l'état solide sous leur forme lactame.

Cependant, dans le cas des bases pyrimidiques, les systématiques magnétiques ne permettent pas de choisir entre les différentes formes tautomères possibles; il faudrait en effet mieux connaître les molécules de type quinoïque encore insuffisamment étudiées.

Au cours de l'étude ultérieure, nous avons néanmoins adopté une structure lactame pour les bases puriques et pyrimidiques, en accord avec les données radiocristallographiques (<sup>14</sup>) et les interprétations des spectres de vibration (<sup>15</sup>).

On constate que l'anisotropie magnétique des purines est sensiblement le double de celle des pyrimidines. Les valeurs de l'anisotropie relative  $\rho_{\text{exp}}$  sont nettement différentes de celles de  $\rho_{\text{théor}}$ , cependant, à l'exception de l'acide urique, leur ordre de variation est le même.

On peut rapprocher l'anisotropie magnétique expérimentale de la radio-résistance puisque celle-ci serait liée (<sup>16</sup>) à la dissipation de l'énergie à l'intérieur de la molécule par l'intermédiaire des électrons  $\pi$ .

La comparaison de l'échelle des radorésistances la plus communément admise pour ces composés par de nombreux auteurs (<sup>16</sup>) avec les incréments de délocalisation (colonne 5, tableau I) calculés par rapport à la structure lactame, montre la corrélation expérimentale qui existe entre la sensi-



bilité aux radiations des molécules étudiées et la mobilité de leurs électrons  $\pi$ .

— *Échelle des radiorésistances décroissantes* :

Adénine > Hypoxanthine > Guanine > Xanthine > Acide urique  
et Adénine > Guanine  $\gg$  Cytosine > Uracil  $\cong$  Thymine.

— *Échelle décroissante des incréments de délocalisation* :

Adénine > Acide Urique > Hypoxanthine > Guanine > Xanthine  
 $\gg$  Thymine > Cytosine > Uracil.

L'acide urique et la thymine se placent différemment dans les deux échelles indiquées, mais il faut remarquer que la thymine donne assez souvent des radiorésistances peu reproductibles (<sup>17</sup>).

2. ANISOTROPIE OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — L'anisotropie optique moléculaire

$$\gamma^2 = \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2}$$

(où  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  sont les polarisabilités optiques principales de la molécule) de bases puriques et pyrimidiques en solution a été déterminée. Les mesures ont été faites successivement dans l'alcool éthylique aqueux (6,95 % d'eau) et dans l'ammoniaque (8,44 N) qui est le meilleur solvant des substances étudiées.

Cependant les solubilités restent faibles dans l'ammoniaque, environ 3 à 6 g/l, et dans l'alcool de 0,50 à 1 g/l, comparativement à celles habituellement employées en diffusion Rayleigh dépolarisée des solutions. C'est grâce à la mise au point récente du deltamètre (<sup>18</sup>), appareil sensible et précis, que cette étude a été rendue possible.

Les valeurs expérimentales de  $\gamma^2$  en Å<sup>6</sup> sont portées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composés.	Alcool éthylrique aqueux 6,95 %, eau.	Solution d'ammoniaque 8,44 N.	Tétrachlorure de carbone.
Purine.....	1 468	288	—
Adénine.....	1 578	303	—
Hypoxanthine.....	—	137	—
Xanthine.....	—	399	—
Acide urique.....	—	440	—
Pyrimidine.....	159	80	35
Cytosine.....	609	78	—
Uracil.....	—	335	—
Thymine.....	2 235	349	—
Imidazole.....	61	42	—

L'examen de ces données suggère les commentaires suivants :

1° Les anisotropies optiques moléculaires  $\gamma^2$  des bases puriques et pyrimidiques en solution dans l'alcool éthylique aqueux ou l'ammoniaque



sont anormalement élevées. En effet, les anisotropies optiques moléculaires de molécules aromatiques analogues à ces bases en solution dans un solvant neutre, sont nettement plus faibles. Ainsi l'anisotropie optique moléculaire du naphthalène en solution dans le tétrachlorure de carbone est  $195 \text{ Å}^6$  <sup>(19)</sup>, celle du benzène et de la pyrimidine dans le même solvant sont respectivement  $36$  <sup>(19)</sup> et  $35 \text{ Å}^6$ .

2° L'anisotropie optique moléculaire d'une base varie fortement lorsqu'on change de solvant, la valeur la plus élevée étant toujours relative aux solutions dans l'alcool éthylique.

3° Ces valeurs anormalement élevées de  $\gamma^2$  sont-elles dues essentiellement à de fortes interactions soluté-solvant ou bien à des associations soluté-soluté ? Dans l'état actuel des travaux, il n'est pas encore possible de préciser la nature des interactions moléculaires observées.

Ces résultats préliminaires ne pourront être interprétés que lorsque la systématique des anisotropies optiques et l'analyse des interactions moléculaires par la technique de la diffusion Rayleigh dépolarisée seront mieux connus.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(1) P. WEISS, *J. Phys. Rad.*, 275, 1911, p. 5.

(2) G. FOËX, *Ann. Phys.*, 16, 1921, p. 174.

(3) G. FOËX et R. FORRER, *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 1910.

(4) D. L. WOERNLEY, *J. Biol. Chem.*, 207, 1954, p. 717.

(5) P. PASCAL, *Ann. Phys. Chim.*, 25, 1912, p. 289.

(6) P. PASCAL, *Ann. Phys. Chim.*, 19, 1910, p. 5; 29, 1913, p. 219.

(7) H. FRANÇOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 506.

(8) A. PACAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 16 D, 1949, p. 371; *Ann. Chim.*, 1, 1946, p. 527.

(9) E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. et B. PULLMANN, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 474.

(10) J. HOARAU, *Thèse*, Paris, 1956.

(11)  $K_{\text{benzène}} = -55,0 \cdot 10^{-6}$  <sup>(10)</sup>;  $\Delta K_{\text{benzène}} = -53,1 \cdot 10^{-6}$ .

(12) A. VEILLARD, B. PULLMAN et G. BERTHIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2321.

(13) G. FOURCHE, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle*, Bordeaux, 1965.

(14) C. L. ANGELL, *J. Chem. Soc.*, 100, 1961, p. 504.

(15) J. DUCHESNE, *Arch. Sc. (Genève)*, 10, 1957, p. 257.

(16) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Intersciences Publishers, 1963, p. 272 et 278.

(17) J. DEPIREUX, Communication privée, Institut d'Astrophysique, Liège.

(18) J.-J. PIAUD, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 215.

(19) A. UNANUE et P. BOTHOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1964, p. 573.

(20) A. PACAULT, A. VAN KERCK HOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, 9, 470.

(21) A. PACAULT, *Extraits Rev. Scient.*, 32, 37, 38, 465, 1944.

(22) P. PASCAL, A. PACAULT et J. HOARAU, *C. R., Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1078.

(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences,  
351, Cours de la Libération, Bordeaux-Talence, Gironde.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Désorption gaz-solide : considération sur le facteur préexponentiel*. Note (\*) de MM. **GEORGES ARMAND** et **JEAN LAPUJOLADE**, présentée par M. Francis Perrin.

Les mesures du facteur préexponentiel de désorption gaz-solide fournissent des valeurs très nettement différentes de la valeur souvent admise jusqu'ici  $kT/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Nous montrons que ces écarts ne peuvent systématiquement être expliqués par une distribution de sites en énergie sur la surface, mais qu'ils correspondraient plutôt à une caractéristique propre de l'interaction particule-adsorbant.

On sait que la cinétique de désorption gaz-solide obéit à la relation expérimentale (1<sup>er</sup> ordre)

$$(1) \quad \frac{dn}{dt} = \frac{n}{\tau_0} e^{-\frac{E}{kT}};$$

$n$ , nombre de molécules adsorbées par unité de surface;

$[1/\tau_0] = t^{-1}$ , facteur préexponentiel;

$E$ , énergie d'activation.

L'équilibre entre la phase gazeuse de densité  $\nu$  et la phase adsorbée se traduit par la relation

$$(2) \quad \frac{n}{\tau_0} e^{-\frac{E}{kT}} = 6\nu \frac{\bar{v}}{4},$$

$\sigma$ , coefficient de capture indépendant de  $n$  tant que  $n$  n'est pas voisin de la saturation [(1), (2)].

Certains auteurs [(1) à (5)] ont mesuré, avec la valeur de  $E$ , la valeur de  $\tau_0$  sur différents couples adsorbant-adsorbat. Les valeurs de  $\tau_0$  trouvées diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs de la valeur généralement admise,  $h/kT = 10^{-13} \text{ s}$  depuis les travaux de Langmuir et Frenkel.

On peut tenter d'expliquer cette divergence en introduisant une distribution de sites en énergie (surface hétérogène). Soit  $\lambda(\varepsilon) d\varepsilon$  la probabilité de trouver un site dont l'énergie est comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$ . En supposant que les lois (1) et (2) s'appliquent à chaque tranche  $d\varepsilon$  et la température constante, on obtient :

— pour la cinétique de désorption :

$$(3) \quad \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{E}{kT}} = \int_0^\infty \frac{1}{\tau_0(\varepsilon)} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \lambda(\varepsilon) d\varepsilon;$$

— pour l'équilibre :

$$(4) \quad \tau_0 e^{\frac{E}{kT}} = \int_0^\infty \tau_0(\varepsilon) e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \lambda(\varepsilon) d\varepsilon.$$



L'équation (3) suppose de plus que la concentration  $n(\varepsilon)$  dans chaque tranche énergétique reste constante. Ce cas se présente lorsque le processus étudié est limité par la vitesse de désorption.

Expérimentalement on peut se placer dans de telles circonstances en catalyse hétérogène <sup>(\*)</sup> en régime stationnaire ou en étudiant la désorption d'un gaz dissous dans un solide.

La théorie des vitesses absolues de réaction (Eyring) conduit à écrire

$$\tau_0(\varepsilon) = \frac{h}{kT} \frac{F_a}{F^*},$$

$F$ , fonction de partition ( $*$  dans l'état activé,  $a$  dans l'état adsorbé).

En supposant  $F_a/F^*$  indépendant de la température et en posant  $1/kT = p$  les équations intégrales (3) et (4) se résolvent aisément (transformation de Laplace) et donnent

$$\frac{F_a}{F^*} = \beta = \text{Cte}, \quad \lambda(\varepsilon) = \gamma'(\varepsilon - E),$$

$\gamma'$ , dérivée de l'échelon unité.

Ce résultat montre que la désorption a lieu pour une valeur unique de l'énergie, ce qui revient à dire que la distribution de sites est inexistante, la surface est énergétiquement homogène. On est alors conduit à écrire

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \frac{F_a}{F^*}.$$

L'écart constaté expérimentalement entre  $\tau_0$  et  $h/kT$  est introduit par le rapport des fonctions de partition. En d'autres termes, il y a variation d'entropie  $\Delta S^*$  lorsque la particule passe de l'état adsorbé à l'état activé. En tout état de cause, cette variation est à rechercher dans l'interaction particule adsorbant non dans l'hétérogénéité énergétique de la surface. De plus, certains résultats [(<sup>1</sup>), (<sup>4</sup>), (<sup>6</sup>)] tendent à montrer qu'il existe une relation entre  $\tau_0$  et  $E$  de la forme

$$\tau_0 = \tau'_0 e^{-\frac{E}{kT_m}}$$

appelée loi de « compensation ».  $T_m$  est alors une température « isocinétique ».

Dans ces conditions on a

$$\frac{F^*}{F_a} = e^{\frac{\Delta S^*}{k}} \text{ proportionnel à } e^{\frac{E}{kT_m}}.$$

Il nous apparaît donc extrêmement important de rechercher :

— expérimentalement dans quelle mesure la température isocinétique est une caractéristique de l'adsorbant;



— théoriquement l'origine de la variation d'entropie dans l'interaction particule-adsorbant.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) T. OGURI, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, n° 1, 1964, p. 77-83.

(<sup>2</sup>) T. OGURI, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, n° 9, 1963, p. 1280-1294.

(<sup>3</sup>) D. A. DEGRAS, C. E. A., PA-PIEL/RT 197, mars 1966.

(<sup>4</sup>) D. A. DEGRAS, 3<sup>e</sup> *Congrès international du Vide*, Stuttgart (R. F. A.), 1965 (sous presse).

(<sup>5</sup>) V. N. AGEEV, N. I. USTINOV et YU. K. IONOV, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 34, 1964, p. 546 et 2056; 35, 1965, p. 1106, 2099 et 2109.

(<sup>6</sup>) F. H. CONSTABLE, *Proc. Roy. Soc. London*, (A), 108, 1925, p. 355-378.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay,  
Services de Physique appliquée,  
Gif-sur-Yvette, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'absorption et de la désorption de l'eau par les carbones*. Note (\*) de MM. **FRANÇOIS-MICHEL LANG** et **HERVÉ GOENVEG**, présentée par M. Francis Perrin.

Les carbones peuvent fixer très énergiquement une partie de l'eau qu'ils ont absorbée. Dans le cas de graphites poreux, la désorption de cette eau semble être limitée à une couche située à la périphérie de l'échantillon. Les traitements thermiques provoquent des modifications de la nature des liaisons.

La présence d'humidité modifie notablement la cinétique de l'oxydation des carbones [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] et la connaissance du comportement de ces solides, vis-à-vis de l'eau, est un préalable nécessaire à l'étude des mécanismes de l'oxydation. Asher (<sup>3</sup>) a étudié la désorption thermique sous vide

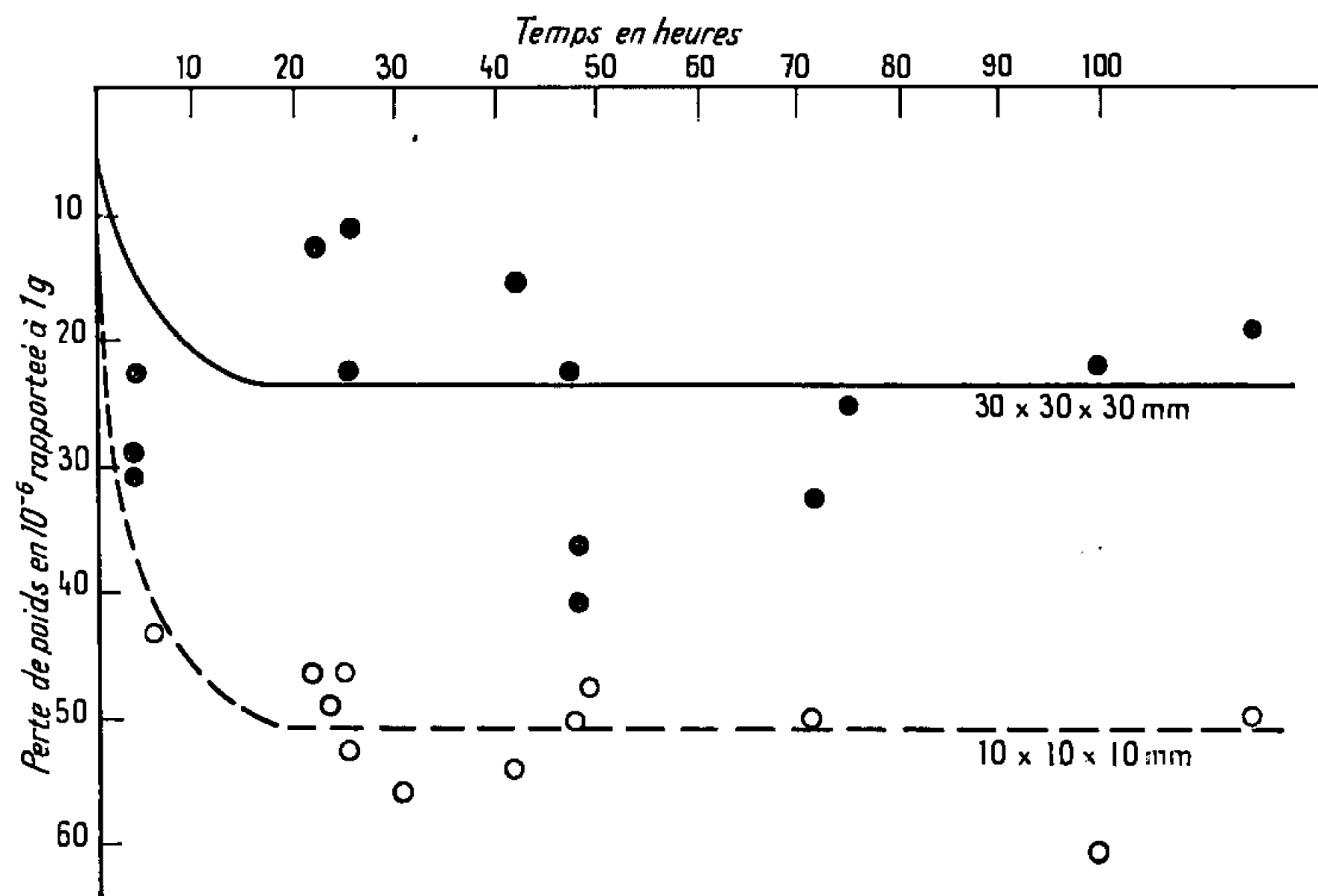


Fig. 1.

du graphite nucléaire : il attribue à une monocouche d'eau absorbée uniformément, l'origine des différents produits dégagés. Montet (<sup>4</sup>) a utilisé l'eau tritiée et a remarqué que l'hydrogène se maintenait jusqu'à 900°C sur le graphite naturel, mais qu'il fallait opérer sous vide, à température beaucoup plus élevée pour le chasser du graphite nucléaire poreux, Shaffer et Mac Duffie (<sup>5</sup>) ont identifié un pic de désorption d'eau vers 300°C qui semble dû à leur mode opératoire.

Plusieurs lacunes apparaissant à la lecture de ces mémoires, nous avons donc repris les mesures d'absorption et de désorption de l'eau par des échantillons de carbone plus ou moins poreux, en faisant varier les conditions



expérimentales de température et d'hygrométrie du milieu. Trois types d'échantillons de graphite ont été utilisés :

a. pyrolytique très peu poreux (porosité ouverte :  $< 0,1 \%$ ; surface développée (BET) :  $< 20 \times$  surface géométrique; cendres :  $\sim 20 \cdot 10^{-6}$  en poids);

b. nucléaire très poreux (porosité ouverte :  $< 20 \%$ ; surface développée :  $> 200 \times$  surface géométrique; cendres :  $\sim 100 \cdot 10^{-6}$  en poids);

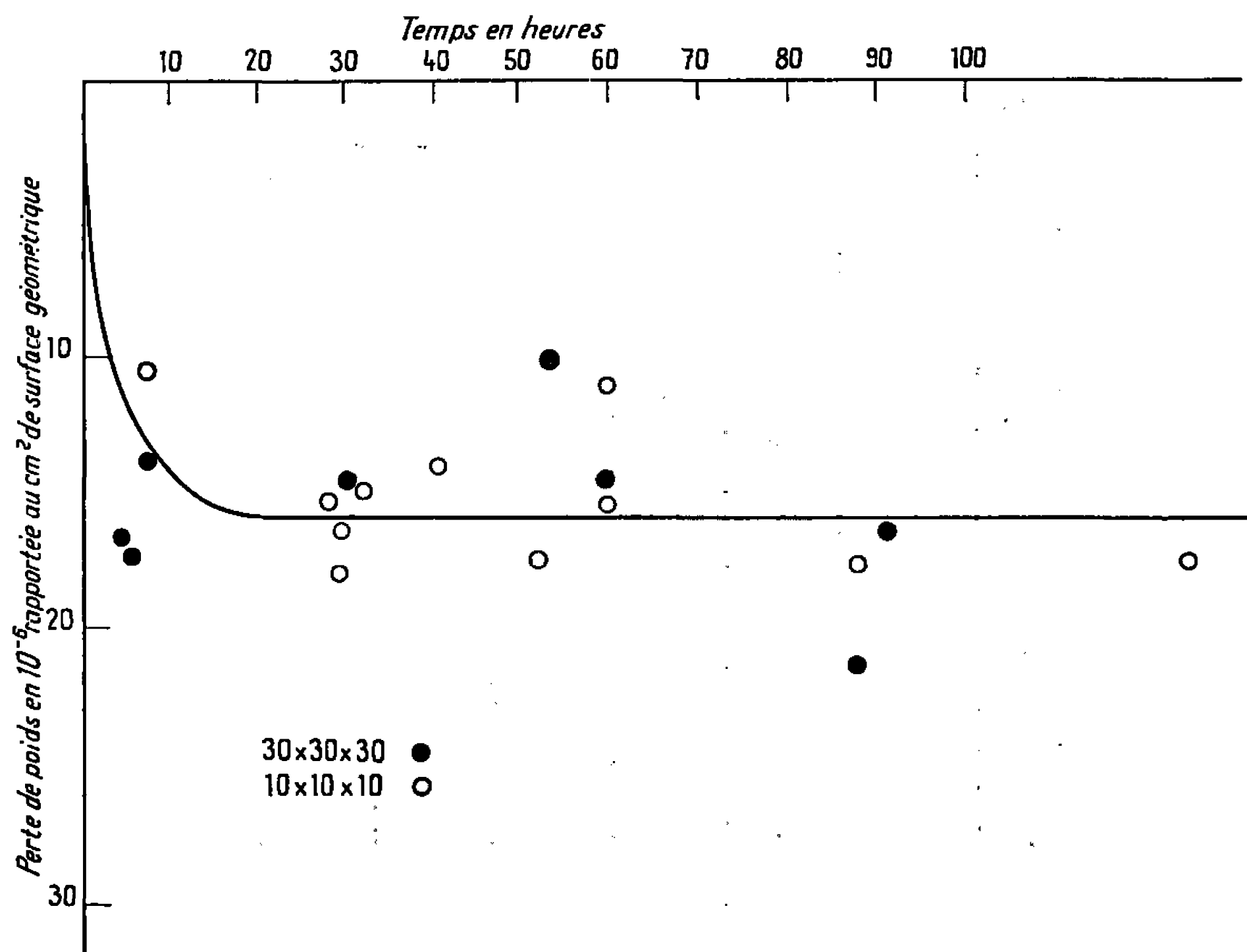


Fig. 2.

c. nucléaire de même provenance que (b) mais purifié par traitement thermique à  $3\,000^\circ\text{C}$  (cendres :  $< 1 \cdot 10^{-6}$  en poids).

Ils ont séjourné au moins une semaine dans une atmosphère contrôlée : température  $\theta = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ . Humidité correspondant à  $P/P_s = 0,5 \pm 0,1$ ;  $P_s$ , pression de vapeur saturante et  $P$ , pression de vapeur d'eau à température  $\theta$ .

#### 1. EXPÉRIENCES A LA TEMPÉRATURE DU LABORATOIRE :

a. Air —  $0,5 < P/P_s < 1$ . — Nous avons fait varier dans l'air  $P/P_s$  de 0,5 à 1, et mesuré le gain de poids de l'échantillon à pression totale constante. Pour des échantillons cubiques de longueur d'arête 30 mm, l'absorption est lente ( $\sim 100$  h pour atteindre l'équilibre) et conduit à une augmentation de poids d'environ  $600 \cdot 10^{-6}$ , pour le graphite poreux; elle est



beaucoup plus faible,  $80 \cdot 10^{-6}$  pour le graphite pyrolytique. La désorption, par contre, est rapide pour une variation de  $P/P_s$  de 1 à 0,5, il suffit de 3 h pour que le graphite reprenne son poids initial.

*b. Isothermes d'absorption et de désorption.* — L'échantillon a été préalablement dégazé ( $10^{-5}$  torr à  $25^\circ\text{C}$ ), puis on détermine l'isotherme d'absorption  $P/P_s$  variant de 0 à 0,95, avec un échantillon de graphite nucléaire (diamètre : 10 mm; hauteur : 10 mm), l'absorption pour une

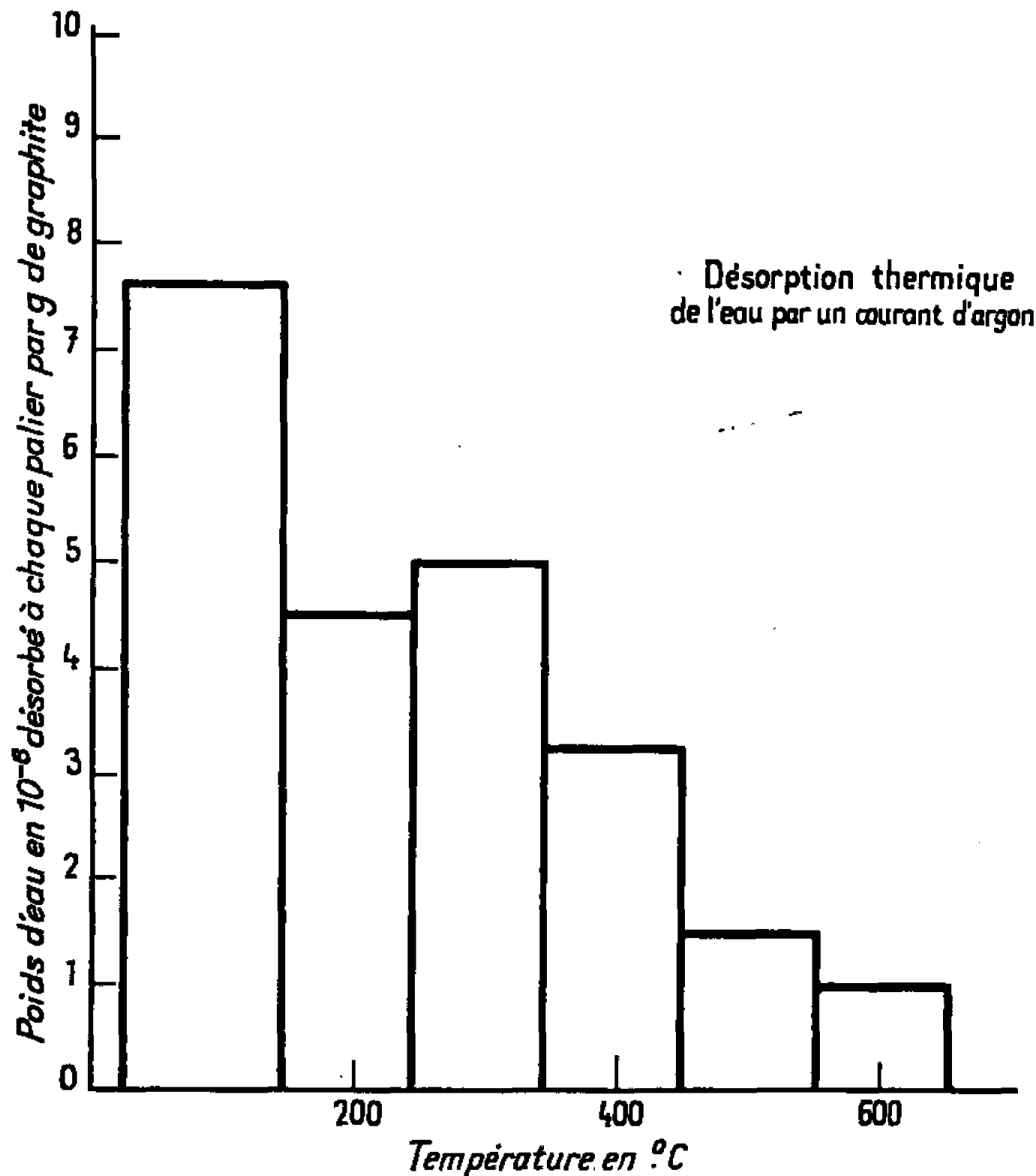


Fig. 3.

variation de  $P/P_s$  de 0 à 0,5, est de l'ordre de  $100 \cdot 10^{-6}$  en poids; elle est de  $600 \cdot 10^{-6}$  lorsque  $P/P_s$  passe de 0,5 à 0,85, valeur comparable à celle indiquée en (a).

Elle est de  $80 \cdot 10^{-6}$  pour l'échantillon purifié entre  $P/P_s = 0$  et 0,5.

La quantité relative d'eau absorbée est plus importante quand l'échantillon est plus petit.

L'isotherme de désorption ( $P/P_s$  variant de 0,95 à 0,1), atteint des valeurs plus élevées que celles de l'isotherme d'absorption lorsque  $P/P_s < 0,5$ , ce qui indique une absorption capillaire importante et une rétention irréversible à l'eau.

**2. EXPÉRIENCES A TEMPÉRATURE VARIABLE, LA CONCENTRATION EN EAU DE L'ATMOSPHÈRE ENTOURANT L'ÉCHANTILLON RESTANT CONSTANTE.** —  
*a. Étuve.* — Nous avons chauffé à l'étuve ( $50$ ,  $75$  et  $110^\circ\text{C}$ ), des échantillons cubiques (longueur d'arête : 10 et 30 mm). La perte de poids des échantillons



de graphite pyrolytique est négligeable; par contre, les échantillons de graphite nucléaire poreux perdent environ  $100 \cdot 10^{-6}$ . Il faut attendre au moins 50 h pour que le poids se stabilise, la perte de poids relative est d'autant plus importante que les dimensions de l'échantillon sont plus petites (*fig. 1*), mais si l'on rapporte cette quantité à l'unité de surface géométrique de l'échantillon, tous les résultats deviennent comparables (*fig. 2*). Le graphite purifié présente des variations de poids d'amplitude moins grande.

D'autre part, un même échantillon ayant subi plusieurs cycles d'absorptions-désorptions, ne désorbe plus une quantité d'eau aussi importante qu'initialement.

*b. Courant d'argon.* — L'atmosphère entourant l'échantillon (200 g en baguettes de  $7 \times 7 \times 170$  mm) est constituée par un courant d'argon dont la pression est d'environ 1,5 bar. La teneur en eau de l'argon est maintenue constante à l'entrée de l'appareil ( $0,5 \cdot 10^{-6}$  en volume), alors que la température varie entre 25 et  $800^{\circ}\text{C}$ . On ne mesure pas la quantité d'eau désorbée par l'échantillon à  $25^{\circ}\text{C}$ , car celle-ci se confond avec l'humidité désorbée par l'appareillage. Quand la désorption à  $25^{\circ}\text{C}$  est terminée, on augmente la température par paliers, en la maintenant constante pendant tout le temps nécessaire à la désorption de l'eau. Des expériences préliminaires nous ont montré que, dans ces conditions, l'eau provenait alors exclusivement du graphite.

Dans le cas d'un graphite poreux, nous avons constaté que :

1<sup>o</sup> Une augmentation de température rapide, d'au moins  $100^{\circ}\text{C}$  en 15 mn, provoque une désorption d'eau notable qui diminue au-dessus de  $300^{\circ}\text{C}$ , pour devenir nulle vers  $650^{\circ}\text{C}$ ; à cette température, les gaz de combustion du carbone apparaissent. La quantité totale d'eau désorbée est voisine de  $20 \cdot 10^{-6}$ , par rapport au poids du graphite nucléaire (*fig. 3*) et de  $10 \cdot 10^{-6}$ , pour le graphite purifié.

2<sup>o</sup> Des paliers espacés de  $10^{\circ}\text{C}$  conduisent, par contre, à des désorptions d'eau très faibles, au maximum  $3 \cdot 10^{-6}$  pour l'ensemble des paliers. Après un tel traitement jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  et refroidissement, une nouvelle montée de température suivant le processus 1<sup>o</sup>, ne provoque plus de dégagement d'eau.

Il y a donc fixation irréversible d'eau dans le graphite au cours de ce traitement; cette fixation est fonction des conditions opératoires : vitesse de chauffe, durée de chauffage, etc.

(\*) Séance du 25 avril 1966.

(1) F. M. LANG, P. MAGNIER et S. MAY, *Carbon*, 33, n° 1, 1963.

(2) F. M. LANG, P. MAGNIER, P. GILLES et R. POLLET, *Seventh biennial conference on Carbon*, juin 1965, Cleveland, U. S. A.

(3) R. C. ASHER, *US/UK Meeting on the compatibility problems of gas cooled reactors*, O. R. N. L., février 1960, TID 7597.

(4) G. L. MONTET, *Fifth biennial conference on Carbon*, juin 1962, p. 116.

(5) J. H. SHAFFER et H. F. MAC DUFFIE, *Transactions of the American Nuclear Society*, 6, n° 2, 1963, p. 355-356.

(Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome trivalent et des oxydes de baryum et de nickel dissous dans certains chlorures et fluorures alcalins fondus.* Note (\*) de M. **PIERRE MERGAULT**, Mlles **LOUISE COTTRET** et **ROBERTE MOZON**, présentée par M. Paul Pascal.

Ba O dans NaCl ou KCl fondus conduit à Ba(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Dans NaF et KF, Ba O réagit avec le solvant. Avec une solution de CrF<sub>3</sub> dans NaCl ou KCl, BaO ne décompose pas complètement CrF<sub>3</sub> et l'on n'a que peu de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans NaF on obtient plus de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans KF, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne se forme que si CrF<sub>3</sub> est en défaut et l'on obtient de plus, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> et BaCrO<sub>4</sub>. NiO ajouté en excès à une solution de CrF<sub>3</sub> dans un mélange NaF-NaCl fondu ne conduit à NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que si la proportion du mélange en NaF est supérieure à celle du mélange contenant 2,7 moles de NaF pour 7,3 moles de NaCl. Dans les mélanges KF-KCl, on n'obtient NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que si la proportion du mélange en KCl est supérieure à celle du mélange équimoléculaire.

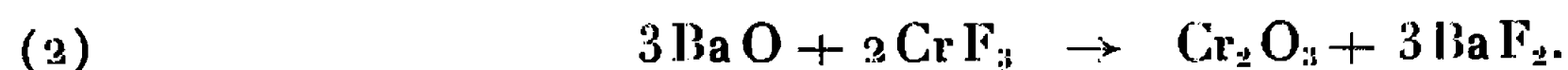
Toutes les réactions décrites ici sont réalisées en creuset de graphite et à une température voisine de la température de fusion du solvant employé. Les produits obtenus sont étudiés aux rayons X par la méthode des poudres de Debye-Scherrer, comme précédemment (1). La dissolution du fluorure de chrome trivalent dans les solvants utilisés a déjà été étudiée [(1) à (4)].

1. L'oxyde de baryum utilisé est anhydre pur des établissements Merck. Lorsqu'on essaie de le dissoudre dans NaCl ou KCl fondus, le bain, après refroidissement, ne contient que de l'hydroxyde de baryum hydraté, Ba(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Dans le fluorure de sodium fondu, l'oxyde de baryum réagit avec le solvant suivant le schéma (5) :



On retrouve ainsi du fluorure de baryum et de l'hydroxyde hydraté sur le radiogramme établi. Dans le fluorure de potassium, la décomposition de BaO est presque complète puisqu'on ne retrouve sur le radiogramme obtenu que quelques raies de Ba(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

2. Si l'on ajoute BaO à une solution de CrF<sub>3</sub> dans un des solvants que nous avons utilisés, on peut s'attendre à obtenir une réaction analogue à celle obtenue avec MgO, par exemple dans NaF (1), soit



Dans NaCl et KCl, on retrouve toujours au fond du bain du fluorure de chrome et de l'hydroxyde de baryum hydraté n'ayant pas réagi. Après lavage du haut des bains à l'eau distillée bouillante, l'insoluble obtenu donne un radiogramme de poudre contenant les raies du carbonate de baryum et du sesquioxyde de chrome.

Avec NaF comme solvant, la quantité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue est plus grande mais il reste du fluorure de chrome et de l'oxyde de baryum (sous forme d'hydroxyde hydraté toujours) n'ayant pas réagi. Cette fois, le sesquioxyde

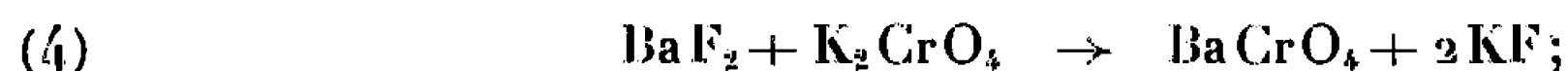


de chrome obtenu peut l'être aussi bien suivant le schéma (2) que par l'intermédiaire de  $\text{Na}_2\text{O}$  formé suivant (1) :



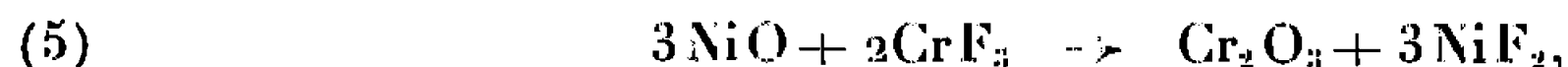
Il est probable que les trois réactions (1), (2), (3) se produisent. On n'observe donc pas ici les mêmes réactions avec  $\text{BaO}$  qu'avec  $\text{MgO}$  [(1) à (3)] puisque la réaction (2) si elle se produit n'est pas complète : il faudrait admettre que, dans ces trois solvants,  $\text{BaO}$  est moins soluble que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Avec  $\text{KF}$  comme solvant, on obtient bien du fluorure de baryum, mais on n'obtient de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , décelable après lavage à l'acide chlorhydrique bouillant, que dans le cas où  $\text{CrF}_3$  est en excès par rapport aux proportions stœchiométriques de la réaction (2). Dans tous les cas, les eaux de lavage du bain contiennent des chromates de potassium dont la formation a déjà été constatée (6), et du chromate de baryum dont la formation pourrait s'expliquer (7) par le schéma



les chromates auraient donc été formés au détriment du sesquioxyde de chrome. Dans  $\text{KF}$ , la réaction analogue à (1) (avec  $\text{K}$  remplaçant  $\text{Na}$ ) se produit donc toujours et la réaction analogue à (3) serait incomplète puisqu'on retrouve du  $\text{CrF}_3$  n'ayant pas réagi.

3. L'étude des réactions de double décomposition entre l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  et une solution de  $\text{CrF}_3$  a déjà été faite dans  $\text{KF}$  et  $\text{NaCl}$  purs (1) où l'on obtient seulement du sesquioxyde de chrome suivant le schéma :



et dans  $\text{NaF}$  (\*) et  $\text{KCl}$  (1) où la réaction (5) se produit seule si  $\text{CrF}_3$  est en excès, et où, si  $\text{NiO}$  est en excès, se produit de plus la réaction



Nous avons cherché pour quelles compositions des mélanges  $\text{NaCl}$ - $\text{NaF}$  d'une part,  $\text{KCl}$ - $\text{KF}$  d'autre part, la réaction (6) se produit, dans le cas évidemment où  $\text{NiO}$  est ajouté à la solution de  $\text{CrF}_3$  en excès par rapport aux proportions stœchiométriques de la réaction (5).

Avec les mélanges contenant  $x$  moles  $\text{NaCl}$  et  $y$  moles  $\text{NaF}$  (on prendra pour simplifier  $x + y = 100$ ), la réaction (6) se produit toujours pourvu que le mélange contienne une proportion en  $\text{NaF}$  telle que  $y > 27$ . Que  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  se forme dans  $\text{NaF}$  et non dans  $\text{NaCl}$  aurait pu s'expliquer par un effet de température : or nous travaillons toujours au voisinage du point de solidification commençante (légèrement au-dessus) et l'on constate que dans le cas du mélange eutectique (fusion à  $635^\circ\text{C}$  et  $y \simeq 40$ ), il y a formation de chromite. Cette formation est donc bien plus influencée



par le milieu que par la température et c'est ce que nous avons déjà constaté pour d'autres réactions <sup>(6)</sup>.

Avec les mélanges KCl-KF (contenant  $x$  moles KCl et  $y$  moles KF, toujours avec  $x + y = 100$ ), le chromite se forme toujours pourvu que  $x > 50$ . Ici aussi, c'est le rôle du solvant qui est prépondérant puisqu'on constate aussi que, dans le cas où le solvant est le mélange eutectique (fusion à 624°C et  $x \simeq 54$ ), il y a formation de chromite.

Un travail est actuellement en cours pour déterminer sur le diagramme quaternaire NaCl-NaF-KCl-KF, les domaines dans lesquels la réaction (6) peut se produire.

(\*) Séance du 20 juin 1966.

(<sup>1</sup>) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 703.

(<sup>2</sup>) P. MERGAULT et J. MARTIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3060.

(<sup>3</sup>) P. MERGAULT et J. C. SACERDOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.

(<sup>4</sup>) P. MERGAULT et J. BANÈGE-NIA-PELVET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4025.

(<sup>5</sup>) LUDEKENS et WELCH, *Acta Kryst.* 5, 1952, p. 841.

(<sup>6</sup>) P. MERGAULT et J. C. VALOGNES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 125. P. MERGAULT et P. BRUA, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1743.

(<sup>7</sup>) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, XIV, *Chrome*, rédigé par J. AMIEL.

(Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination microcalorimétrique des chaleurs de dilution du 2.3-butanediol, de l'éthylène-glycol, du 1.2-propanediol et du glycérol.* Note (\*) de M. LÉO GOUDARD, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), nous avons donné des résultats expérimentaux relatifs aux chaleurs de dilution du glycérol et du propanediol. Nous avons effectué une deuxième série d'expériences avec d'autres glycols : le 2.3-butanediol et l'éthylène-glycol. De plus, nous avons commencé une étude de la dilution de ces corps dans une solution de glycérol à concentration fixe dont nous donnons plus loin les premiers résultats.

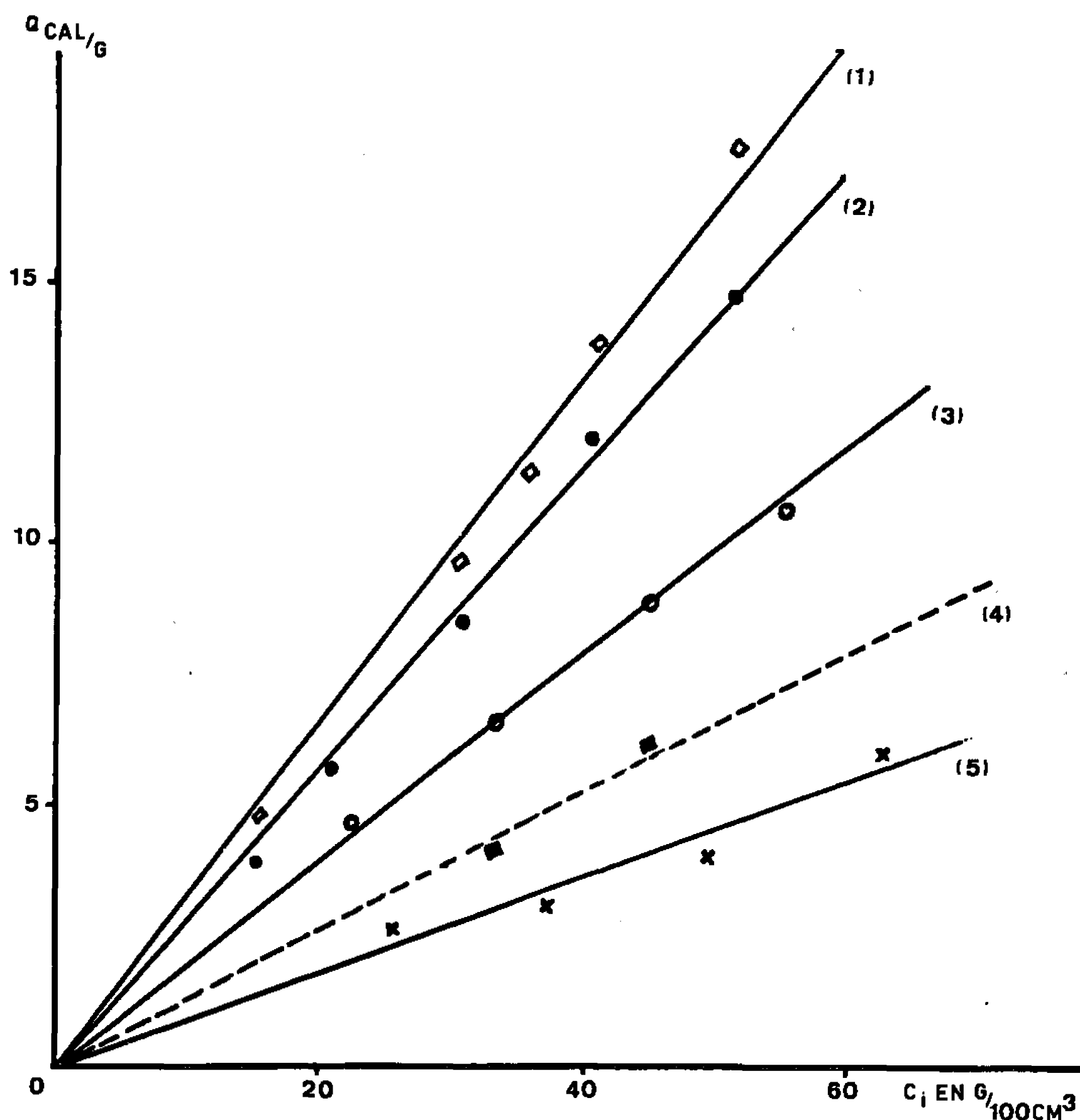


Fig. 1.

1, butanediol; 2, propanediol; 3, éthylène-glycol;  
4, éthylène-glycol dans solution glycérol; 5, glycérol dans solution glycérol.

Cette étude calorimétrique présente pour nous un double intérêt :

- a. physicochimique : moyen d'étude simplifié des solutions;
- b. biologique : dilution de liquides biologiques, thermogenèse physico-chimique chez les êtres vivants, transfert de glycols à travers la membrane intestinale.



*Technique expérimentale.* — Nous utilisons toujours le système d'injection linéaire décrit dans la Note précédente (<sup>1</sup>). Toutefois nous avons construit un nouvel appareil sur le même principe mais amélioré afin d'obtenir de meilleures courbes de dilution et, par suite, de faire une classification aussi précise que possible des corps étudiés en fonction des pentes de ces courbes.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles citées dans la première Communication.

La température du calorimètre est fixée à  $+25^{\circ}\text{C}$ .

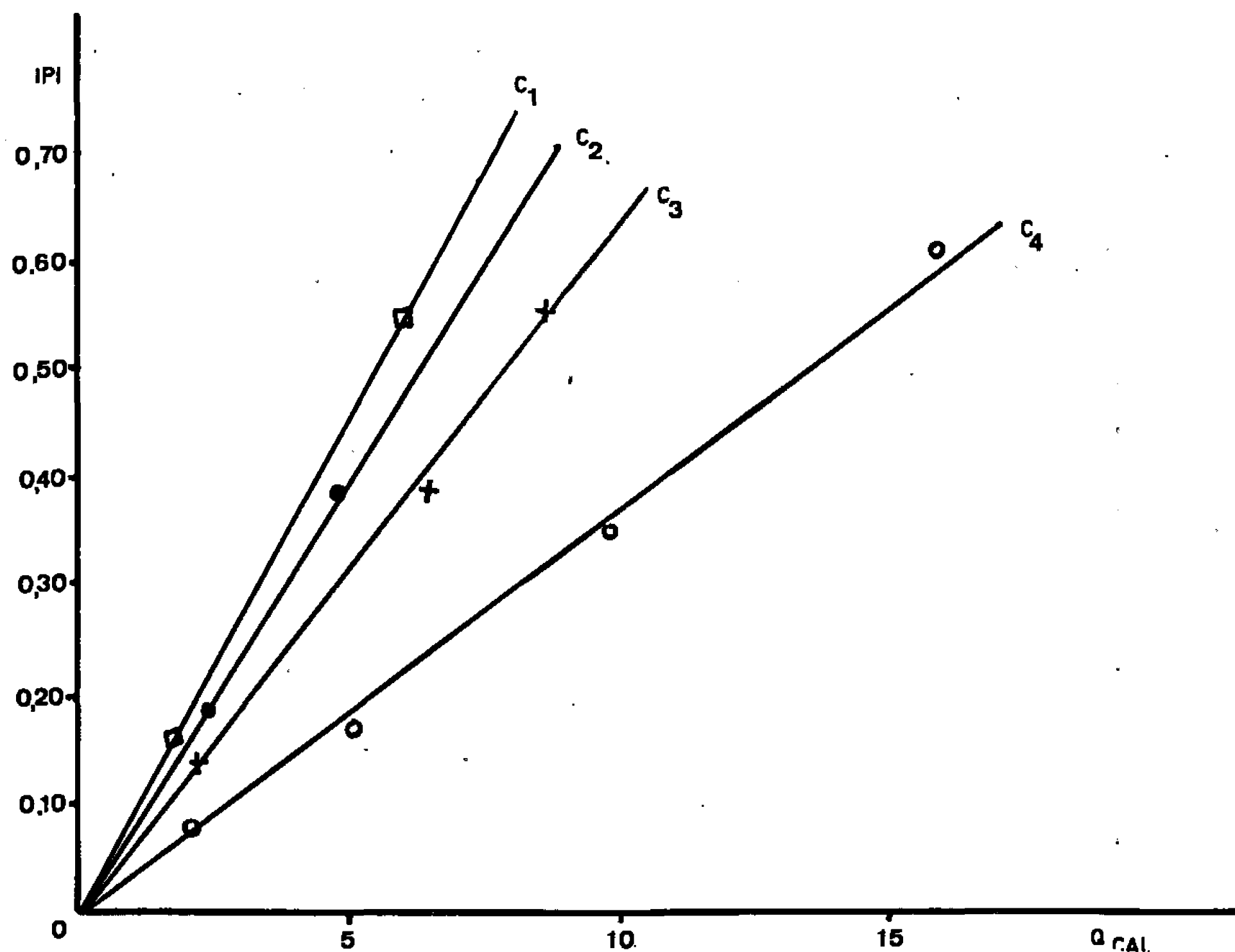


Fig. 2.

1, glycérol; 2, éthylène-glycol; 3, propanediol; 4, butanediol.

La cellule calorimétrique contient  $8\text{ cm}^3$  d'eau et le débit d'injection de la solution d'alcool est de  $1,72\text{ cm}^3$  en 7 h 24 mn.

*Résultats expérimentaux.* — Nous donnons un tableau partiel des résultats ci-dessous :

Glycol dilué.	Concentration initiale (g/100 cm <sup>3</sup> ).	Q <sub>d</sub> (cal/g).
2.3-butanediol. ....	52,00	17,53 ± 0,45
1.2-propanediol. ....	{ 20,80	5,64 ± 0,26
	{ 41,60	12,00 ± 0,13
Éthylène-glycol. ....	44,60	8,58 ± 0,18
Glycérol. ....	63,00	5,90
Éthylène-glycol dilué dans solution de glycérol (12,60 g/100 cm <sup>3</sup> )....	44,60	6,01 ± 0,14
1.2-propanediol dilué dans solution de glycérol (12,60 g/100 cm <sup>3</sup> )....	41,60	8,07



Nous avons tracé deux séries de courbes représentatives :

Les premières (*fig. 1*) relatives aux chaleurs de dilution en fonction de la concentration initiale des solutions injectées.

Les secondes représentent les pentes des thermogrammes en fonction des chaleurs de dilution (*fig. 2*).

*Déductions.* — L'analyse des courbes enregistrées nous permet à nouveau de vérifier la linéarité du diagramme d'injection <sup>(\*)</sup>.

La comparaison des résultats nous montre une nette diminution des écarts moyens. Nous avons testé les injecteurs en utilisant le système éthylène-glycol/glycérol.

Les courbes représentatives des chaleurs de dilution en fonction de la concentration initiale des solutions  $Q = f(C_i)$  mettent en évidence les différences très importantes entre les chaleurs de dilution des différents corps étudiés et cela à molarité identique.

Les courbes représentatives des pentes des thermogrammes en fonction des chaleurs de dilution  $p = f(Q)$  nous montre que ces pentes, en valeur absolue, varient linéairement en fonction des chaleurs de dilution. Ce dernier résultat est déterminé en partant du diagramme d'injection. Nous essayerons d'établir ultérieurement une relation mathématique tenant compte du poids moléculaire du nombre de fonctions alcool et d'un coefficient tiré de l'expérience correspondant à l'état du corps en solution.

Pour cela nous devons faire encore un certain nombre d'expériences afin de pouvoir utiliser les règles du calcul statistique.

Signalons enfin, que les pentes ne sont pas identiques pour une même quantité de chaleur, ou encore pour une même surface enregistrée (aire délimitée par la courbe de dilution); et que le glycérol à concentration fixe, produit le même abaissement, en valeur relative, de la chaleur de dilution des autres glycols.

*Conclusion.* — Nous discuterons ces résultats dans une publication ultérieure, c'est la raison pour laquelle nous n'avons fait que citer les références bibliographiques. Nous pouvons, dès à présent, penser qu'il est possible d'établir une relation entre les données calorimétriques et physiologiques (chaleur de dilution et motricité intestinale).

Cette relation représente pour nous le point de convergence de nos travaux de physicochimie et de biologie menés parallèlement.

(\*) Séance du 3 janvier 1966.

(<sup>1</sup>) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956.

(<sup>2</sup>) P. D. CRATIN et J. K. GLADEN, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1665.

(<sup>3</sup>) Y. DOUCET, *Techniques modernes et applications de la cryométrie*, Dunod, Paris, 1959.

(<sup>4</sup>) L. GOUDARD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4063.

(<sup>5</sup>) P. LEYDET, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle*, Marseille, 1963.

(<sup>6</sup>) A. PARISOT, *Constantes et données des corps gras*, Dunod, Paris, 1949.

(<sup>7</sup>) J. STURTEVANT, in WEISSBERGER, *Physical methods of organic chemistry* (part I), Interscience, New York, 3<sup>e</sup> éd., 1959, p. 619.

(<sup>8</sup>) TAKASHI KATAYAMA, *Chem. Engng. Japan*, 26, n° 2, 1962, p. 361.

(Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse,  
26, rue du 141<sup>e</sup>-R. I. A., Marseille, 3<sup>e</sup>, Bouches-du-Rhône).



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du bore polycristallin et amorphe par résonance paramagnétique électronique*. Note (\*) de MM. JEAN-JACQUES KOULMANN et PIERRE TAGLANG, transmise par M. Louis Néel.

L'étude par résonance paramagnétique électronique de trois bores d'origines et de puretés différentes a permis de mettre en évidence un minimum de la largeur de raie. Les températures correspondant à ce minimum sont différentes suivant que l'on opère par températures croissantes ou décroissantes.

La résonance paramagnétique du bore a été mise en évidence par D. Geist (1) qui a étudié des bores polycristallins et donné des résultats concernant la largeur de raie et le facteur de décomposition spectrale  $g$ . Nous avons cherché des indications qui concernaient la susceptibilité hyperfréquence  $\chi$ , ce qui nous a amenés à reprendre d'une façon systématique l'étude de bores d'origines et de puretés différentes.

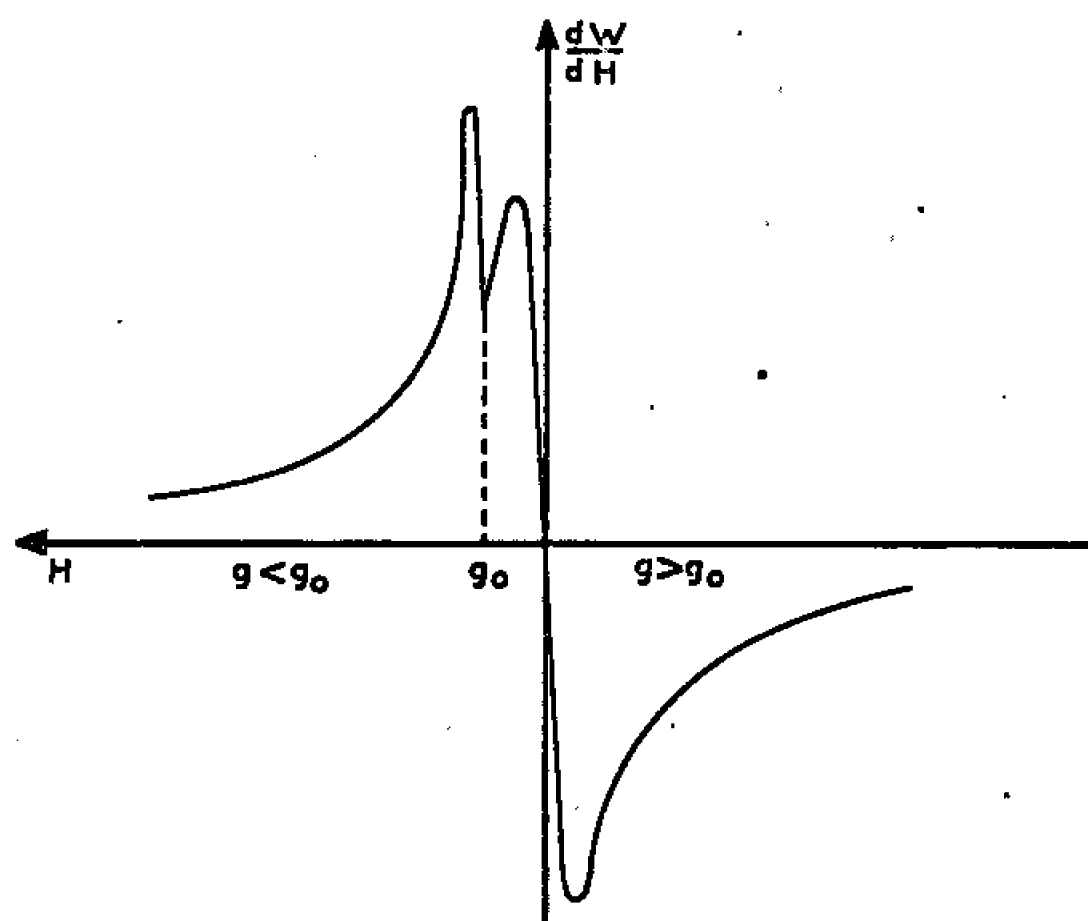


Fig. 1.

1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Nous avons enregistré la première dérivée de la courbe d'absorption et nous avons vérifié que la puissance fournie par le klystron ne provoquait pas de saturation hyperfréquence.

Notre étude a porté sur trois échantillons différents :

— Bore I : bore amorphe de pureté 92-95 %; diamètre des grains : environ 10  $\mu$ .

— Bore II : bore cristallisé de pureté 99,5 %; diamètre des grains : 50  $\mu$ .

— Bore III : bore cristallisé de pureté 99,8 %; diamètre des grains : 50  $\mu$ .

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX A TEMPÉRATURE AMBIANTE. — a. *Forme de la courbe de résonance*. — Tous les bores étudiés donnent une courbe de résonance paramagnétique reproductible, sensiblement lorentzienne.

Nous avons déterminé les largeurs de raie  $\Delta H$  à température ambiante et les valeurs obtenues figurent dans le tableau 1.



TABLEAU I.

Bore.	$\Delta H$ (gauss).	$g$ .	$\gamma$ ( $10^4$ u. é. m).
I.....	$13,1 \pm 0,1$	$2,0114 \pm 0,0005$	17
II.....	$9,8 \pm 0,1$	$2,0084 \pm 0,0005$	1,6
III.....	$6,5 \pm 0,1$	$2,0105 \pm 0,0005$	34

*b. Mesure du facteur  $g$ .* — Pour déterminer, avec précision, le facteur de décomposition spectrale  $g$ , nous avons placé dans le tube de mesure qui contenait le bore à étudier un charbon de sucre sensible à l'air contenu dans un capillaire. La figure 1 montre la courbe obtenue bore plus charbon de sucre. Les valeurs du facteur  $g$ , mesurées par cette méthode figurent dans le tableau I.

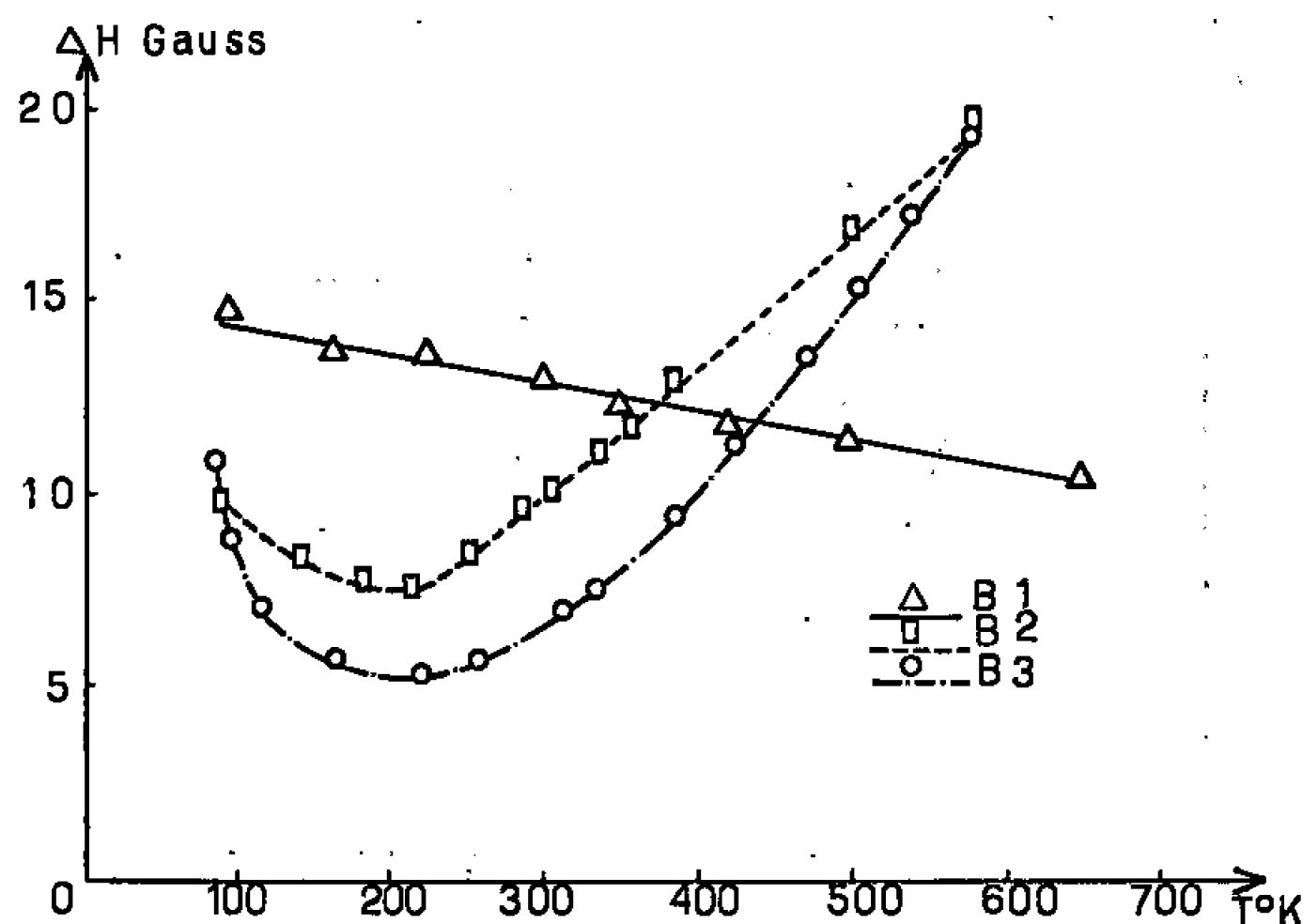


Fig. 2.

*c. Susceptibilités.* — Nous avons déterminé la susceptibilité paramagnétique par gramme à température ambiante de nos trois échantillons par la méthode des premiers moments <sup>(3)</sup> en utilisant le D. P. P. H. comme étalon.

Les valeurs ainsi obtenues figurent dans le tableau I.

Nous avons constaté que la susceptibilité paramagnétique hyperfréquence diminuait faiblement lorsqu'on laissait les échantillons à l'air libre. Nous pensons que cette variation est due à l'oxydation superficielle du bore sous l'action de l'humidité de l'air et que cette eau réagit lentement en abaissant la pureté <sup>(4)</sup>. Mais la largeur de raie  $\Delta H$  et le facteur de décomposition spectrale  $g$ , ne subissent pas de variation notable.

Pour expliquer la faible valeur de la susceptibilité du bore II il faut admettre un pourcentage important de  $B_2O_3$ , qui ne donne pas de signal hyperfréquence mesurable.

2. VARIATION THERMIQUE. — Les bores étudiés ont été préalablement dégazés sous vide, à une température de  $500^\circ\text{C}$ . Les variations de température sont obtenues à l'aide d'un courant d'azote, chauffé ou refroidi,



qui circule dans un porte-échantillon placé dans la cavité. Les températures ont été mesurées par un couple thermoélectrique étalonné, au voisinage immédiat de la substance. Les valeurs de  $\chi$  ont été calculées, en tenant compte des variations du facteur de surtension  $Q$  de la cavité. Nous avons déduit de ces mesures les variations de la largeur de raie  $\Delta H$  et de la susceptibilité  $\chi$ .

*a. Largeur de raie (fig. 2).* — *Bore I* : La largeur de raie est inversement proportionnelle à  $T$  dans le domaine de température compris entre 90 et 650°K.

*Bore II et III* : La largeur de raie  $\Delta H$  décroît avec la température et passe par un minimum aux environs de  $210 \pm 10^\circ\text{K}$ .

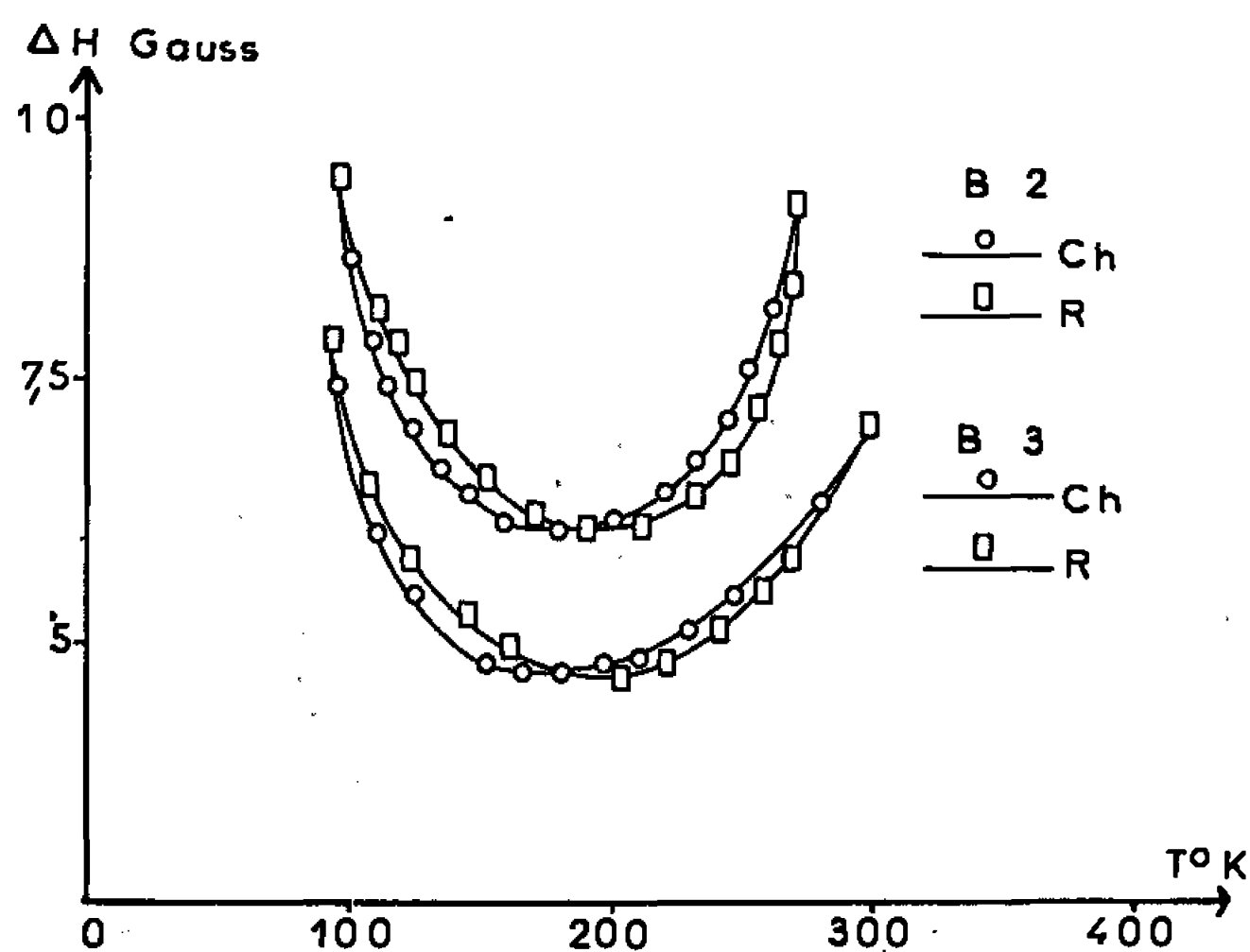


Fig. 2 bis.

Les courbes, représentant les variations thermiques de  $\Delta H$  des deux bores cristallisés étudiés, ont sensiblement la même allure.

L'étude de ce minimum de  $\Delta H$  par températures croissantes et décroissantes fait apparaître (fig. 3) une hystérèse thermique imputable soit aux impuretés, soit à une transformation polymorphique du bore cristallisé.

*Bore I* : On observe une décroissance linéaire de  $1/\chi$  pour  $360^\circ > T > 220^\circ\text{K}$  puis la susceptibilité tend vers une valeur limite.

*Bore II* : On observe une variation sensiblement linéaire de  $1/\chi$  en fonction de la température et cet échantillon suivrait une loi de Curie-Weiss avec  $\theta = 50^\circ\text{K}$ .

*Bore III* : Les variations thermiques de la susceptibilité de cet échantillon sont analogues à celles de la susceptibilité du bore amorphe I et la susceptibilité tend vers une valeur limite nettement plus élevée.

3. DISCUSSION DES RÉSULTATS. — H. J. Gläser (5) a effectué des mesures relatives à un bore cristallisé et a trouvé des résultats analogues aux nôtres en ce qui concerne la largeur de raie à température ambiante.



Il observe une augmentation de celle-ci lorsque  $T$  diminue mais ne signale pas de minimum ce qui s'expliquerait par le fait que cet auteur a mesuré les largeurs de raies à trois températures fixes : ambiante, azote liquide et hélium liquide. On constate effectivement, que la largeur de raie  $\Delta H$  à la température de l'azote liquide est sensiblement supérieure à celle mesurée à température ambiante. En ce qui concerne les valeurs du facteur de décomposition spectrale nos résultats donnent des valeurs légèrement inférieures à celles obtenues par cet auteur.

CONCLUSION. — Le bore à l'état amorphe ou cristallisé donne un signal de résonance paramagnétique dont les caractéristiques dépendent de l'état cristallin et de la pureté. En étudiant les variations de la largeur

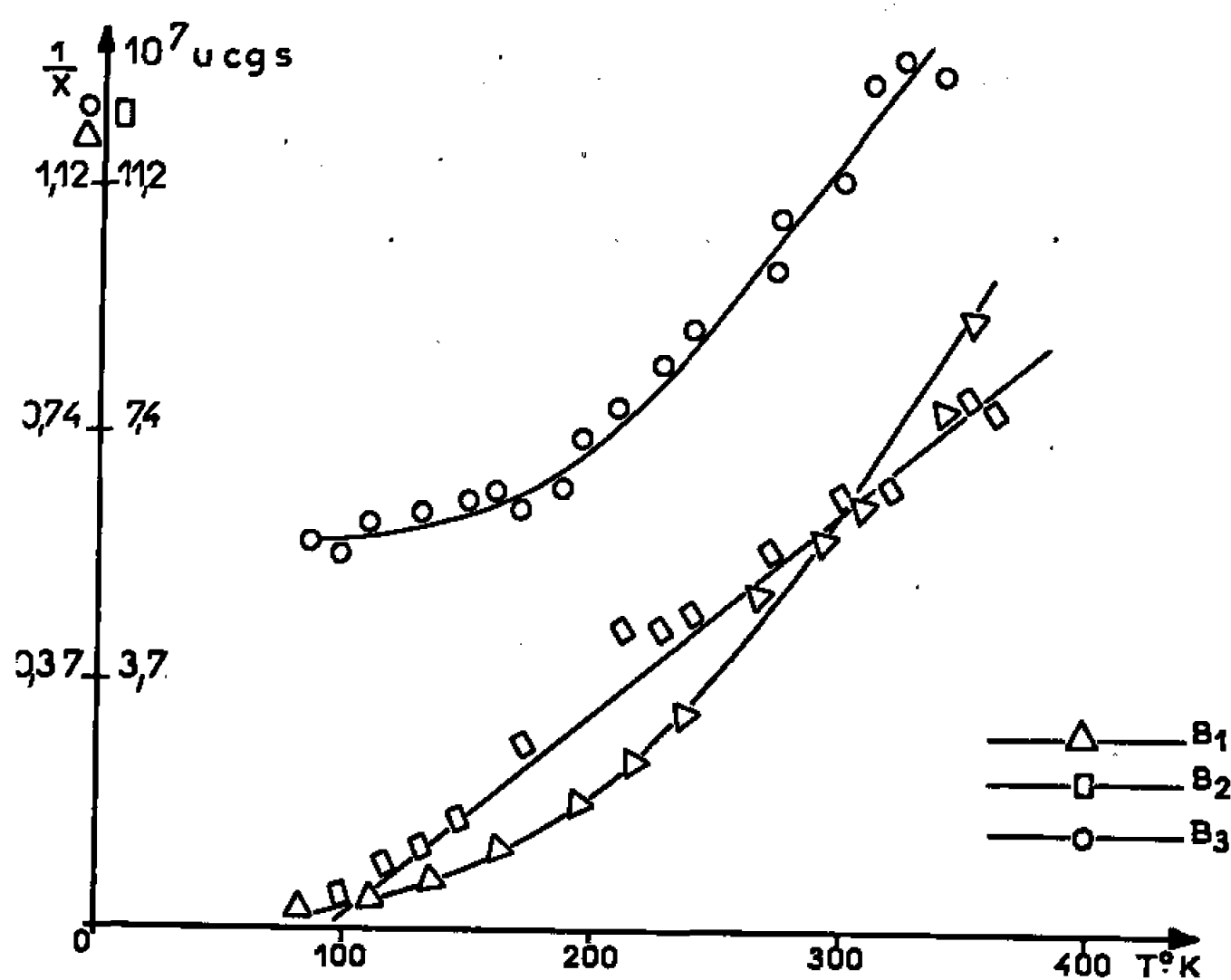


Fig. 3.

de raie en fonction de la température, on enregistre, pour les deux bores cristallisés, un minimum pour la même température ( $\sim 200^\circ\text{K}$ ). D'autre part nous avons observé lors de cette étude une hystérèse thermique qu'on peut attribuer, soit aux impuretés, soit à une transformation polymorphique du bore cristallisé. Une étude cristallographique en cours devrait permettre de résoudre le problème de ce minimum de la largeur de raie.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) D. GEIST, *The Physics of Semiconductors*, S.63, Physical Society London (Exeter Conférence), 1962.

(<sup>2</sup>) S. MROZOWSKI, Communication privée.

(<sup>3</sup>) A. CHARLIER, H. DANAN et P. TAGLANG, *J. Phys. appl.*, suppl. à n° 11, novembre 1964, p. 183 A.

(<sup>4</sup>) L. KOBEL, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Mulhouse, 1965.

(<sup>5</sup>) H. J. GLÄSER, *J. Phys. chem. sol.*, 26, 1965, p. 57.

(Collège Scientifique Universitaire,  
rue des Frères-Lumière, Mulhouse, Haut-Rhin.)



CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption simultanée par les tamis moléculaires de mélanges de carbures d'hydrogène et d'alcools aliphatiques en solution.*  
Note (\*) de MM. **ANDRÉ LAURENT** et **LUCIEN BONNETAIN**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'adsorption d'un mélange de carbures d'hydrogène aliphatiques sur un tamis moléculaire Linde type 5 A est extrêmement lente et il est pratiquement impossible d'atteindre un véritable équilibre. D'une façon générale, la quantité totale adsorbée au contact d'un mélange est comprise entre les quantités adsorbées en présence de chacun des constituants. Dans le cas d'un mélange de carbure et d'alcool aliphatiques, l'alcool est adsorbé préférentiellement et même à l'état de traces diminue considérablement l'adsorption du carbure d'hydrogène.

La présente Note est relative à l'adsorption simultanée de deux substances en phase liquide par les tamis moléculaires Linde type 5 A. Le matériau et les méthodes expérimentales utilisées ont été décrits dans une Note précédente (3).

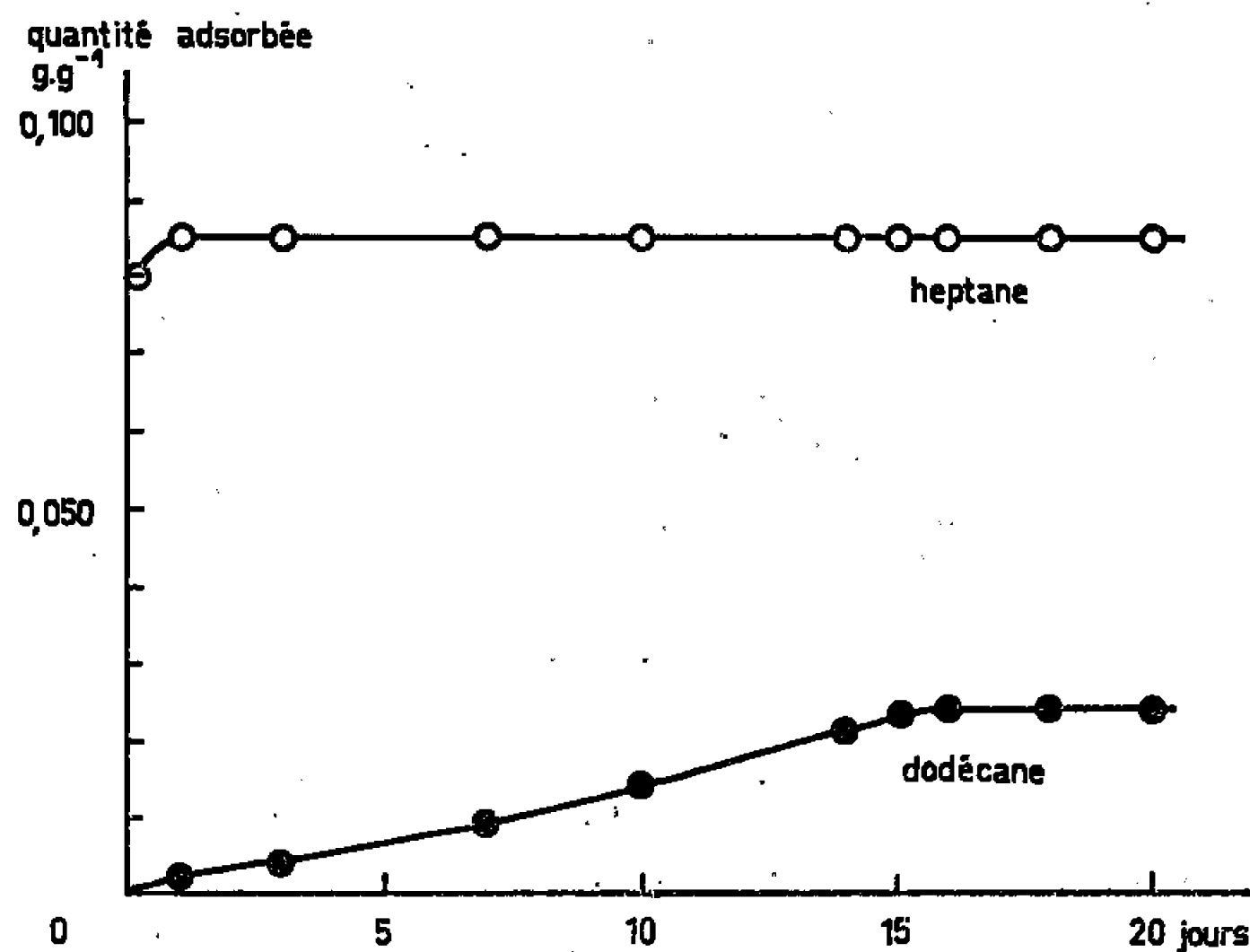


Fig. 1. — Cinétique d'adsorption simultanée de *n*-heptane et de *n*-dodécane sur les tamis moléculaires Linde, type 5 A.

En général, nous avons constaté que l'atteinte d'un état stationnaire est beaucoup plus lente si le tamis moléculaire est mis au contact d'une solution contenant un mélange de carbures d'hydrogène adsorbables que si un seul carbure d'hydrogène est présent.

A titre d'exemple, la figure 1 présente les cinétiques d'adsorption par les tamis moléculaires d'un mélange de *n*-heptane et de *n*-dodécane en solution dans le benzène. Nous remarquons que le système carbures d'hydrogène-tamis moléculaire évolue pendant une quinzaine de jours, puis semble atteindre une limite; dans les mêmes conditions, l'adsorption seule soit de *n*-heptane soit de *n*-dodécane est terminée au bout de 3 h.



La limite atteinte lors de l'adsorption de mélanges ne semble pas être un véritable équilibre au sens thermodynamique. En effet, nous avons remarqué que l'état final du système dépend des conditions initiales. Si, par exemple, le tamis moléculaire a été saturé préalablement par un carbure d'hydrogène, l'adsorption ultérieure d'un autre carbure d'hydrogène de masse moléculaire inférieure n'est plus possible, alors que si le tamis moléculaire est mis directement en présence des deux carbures d'hydrogène, on note toujours une adsorption simultanée des deux produits.

Nous avons étudié systématiquement l'adsorption simultanée de deux carbures d'hydrogène aliphatiques en solution. La figure 2 montre le pseudo-équilibre d'adsorption à 20°C de *n*-pentane et de *n*-octane en solution dans le benzène au bout d'un mois pour différentes compositions du

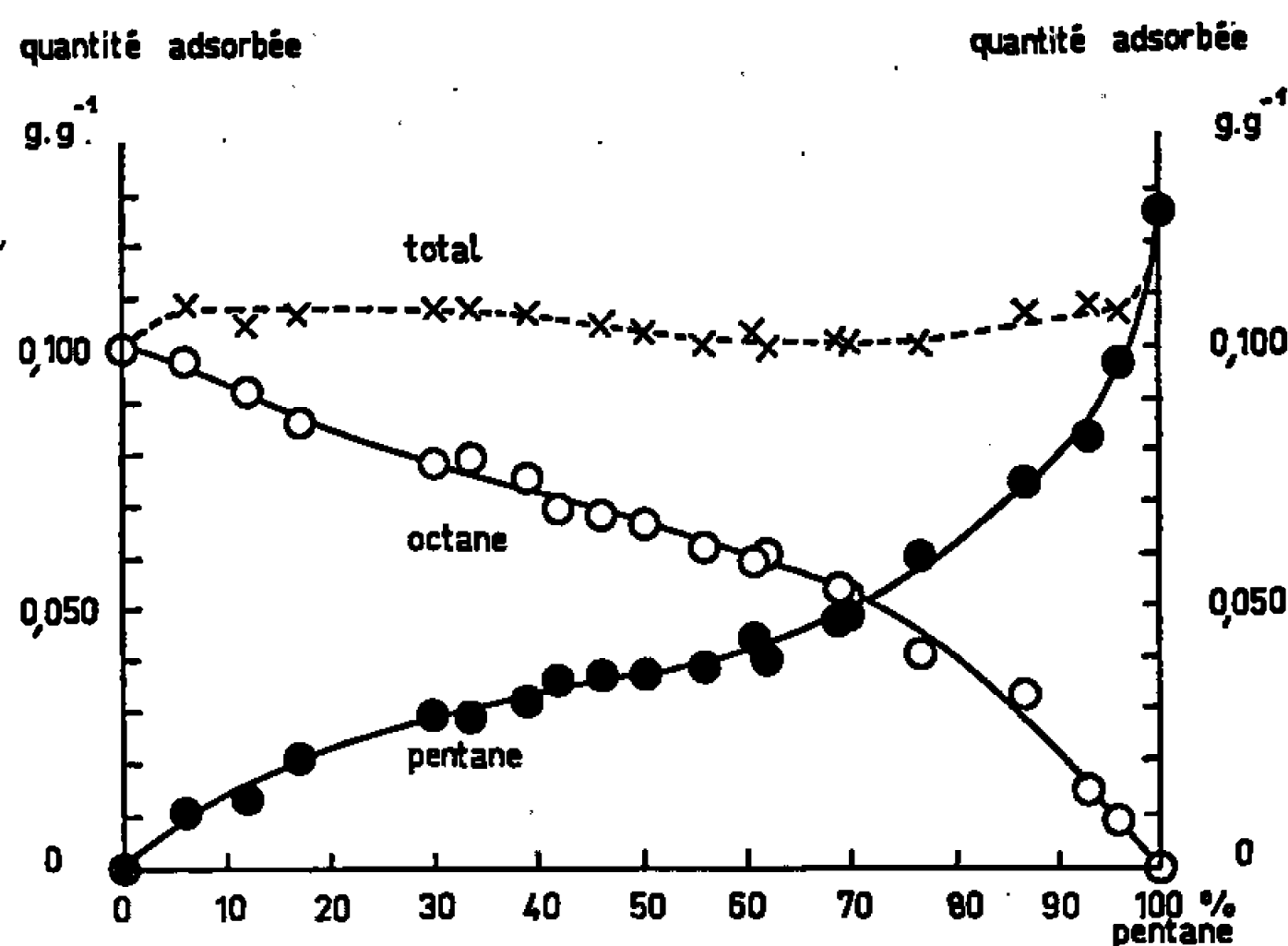


Fig. 2. — Pseudo-équilibre d'adsorption de *n*-pentane et de *n*-octane sur les tamis moléculaires Linde, type 5 A.

mélange portées en abscisses et exprimées en rapport massique pentane/(pentane + octane) (le titre massique de chaque constituant dans la solution a toujours été supérieur à  $10^{-2}$ ). Des courbes similaires ont été signalées dans la littérature comme correspondant à de véritables équilibres (<sup>1</sup>). Toutefois, nos observations rapportées plus haut permettent de mettre en doute de telles conclusions.

Par ailleurs, nous avons étudié l'adsorption simultanée d'un carbure d'hydrogène et d'un alcool aliphatiques. La figure 3 présente le pseudo-équilibre d'absorption à 20°C sur les mêmes tamis de *n*-pentane et d'éthanol en solution dans le benzène. La forme des courbes montre que l'alcool est adsorbé préférentiellement. De même, lors de l'adsorption simultanée de deux alcools aliphatiques en solution, l'allure générale des pseudo-équilibres obtenus est analogue à celle de la figure 3, l'alcool le plus lourd déplaçant l'alcool le plus léger.



En comparant dans les trois cas les quantités adsorbées des produits purs et celles des mélanges, nous avons remarqué que la présence d'une trace de l'un des constituants entraîne une diminution sensible de la quantité adsorbée de l'autre. Ce fait, peu notable lors de l'adsorption simultanée de deux carbures d'hydrogène, le devient nettement dans le cas de l'adsorption d'un carbure d'hydrogène contenant quelques traces d'alcool. Les quantités totales adsorbées qui sont portées sur les différents diagrammes montrent que dans tous les cas celles-ci sont toujours au plus égales aux valeurs obtenues pour l'un des produits purs. Ainsi, nous n'avons observé aucun cas d'exaltation de l'adsorption de l'un des composants du mélange comme la littérature le rapporte pour d'autres systèmes <sup>(2)</sup>.

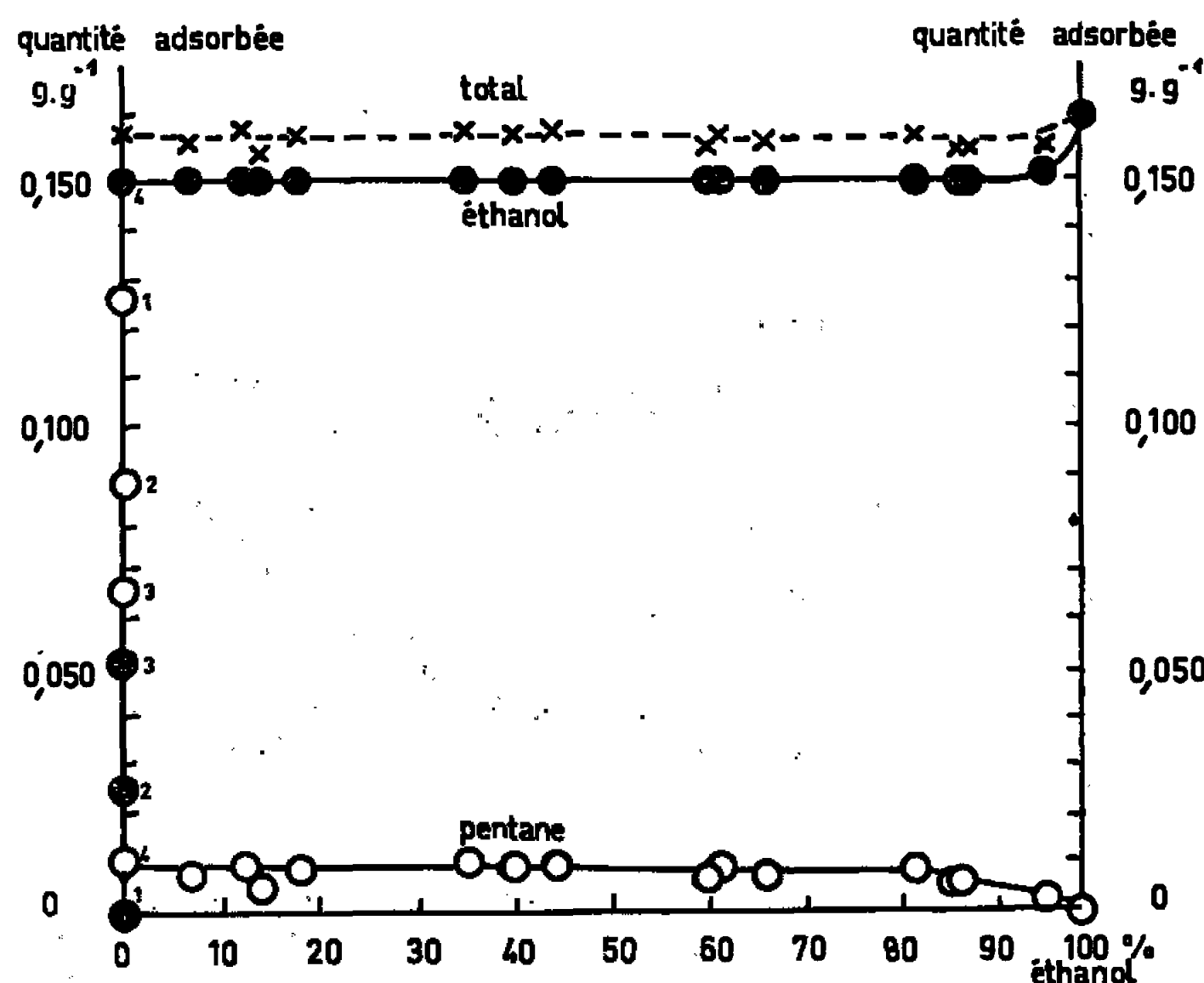


Fig. 3. — Pseudo-équilibre d'adsorption de *n*-pentane et d'éthanol sur les tamis moléculaires Linde, type 5 A.

*En résumé*, il semble que l'étude des équilibres d'adsorption mixte par les tamis moléculaires s'avère relativement complexe. La lenteur des cinétiques, qui conduisent les systèmes étudiés vers des pseudo-équilibres, doit être due à la lenteur de la diffusion d'un constituant dans les pores fins remplis par un autre constituant. En outre, dans le cas de deux substances de structures chimiques analogues les variations d'énergie libre lors de l'adsorption sont vraisemblablement du même ordre de grandeur, ce qui ne favorise pas le déplacement d'un des constituants par l'autre.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

<sup>(1)</sup> D. L. PETERSON et O. REDLICH, *J. Chem. Eng. Data*, 7, 1962, p. 570.

<sup>(2)</sup> M. WAARDEN et F. E. C. SCHEFFER, *Rec. Trav. Chim.*, 42, 1950, p. 689.

<sup>(3)</sup> A. LAURENT et L. BONNETAIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 180.



CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'ablation de combustibles solides par l'acide nitrique liquide concentré. Interprétation de la loi d'ablation aux faibles vitesses d'écoulement.* Note (\*) de MM. MICHEL L. BERNARD, MAX AUZANNEAU et PIERRE JOULAIN, présentée par M. Paul Pascal.

On expose ici une interprétation des lois de vitesse d'ablation de combustibles solides par l'acide nitrique liquide en réacteur à lit fixe. L'hypothèse de la diffusion à travers la sous-couche limite laminaire permet de rendre compte quantitativement des lois empiriques observées pour les faibles vitesses d'écoulement.

Les résultats expérimentaux obtenus antérieurement (1) et les lois de la cinétique hétérogène, conjointement à celles de la mécanique des fluides, conduisent à penser *a priori* que les vitesses d'ablation d'un solide (combustible azoté) par l'acide nitrique liquide concentré sont contrôlées par des phénomènes de diffusion.

Les profils de température enregistrés (1) permettent de proposer le modèle décrit sur les figures 1 et 2 pour la structure de la zone réactionnelle.

D'autre part, la réaction primaire entre  $\text{HNO}_3$  et les combustibles étudiés (amines, amides, imines) est une réaction du type acide-base rapide [(2), (3)]. On peut imaginer que cette réaction appauvrit l'interface réactionnelle en réactif et qu'elle entre en compétition avec sa diffusion depuis le cœur de la veine liquide (acide frais). Le sel formé diffuserait alors en sens inverse de celui de l'acide à travers une couche d'épaisseur  $\Delta x$ .

Dans ce cas, la loi de conservation de la masse s'écrit :

$$D_{\text{HNO}_3} \text{grad } C_{\text{HNO}_3} = - D_{\text{sel}} \text{grad } C_{\text{sel}},$$

soit

$$(1) \quad D_{\text{HNO}_3} \frac{C_{\text{HNO}_3}^0 - C_{\text{HNO}_3}^{x=0}}{\Delta x} = - D_{\text{sel}} \frac{C_{\text{sel}}^0 - C_{\text{sel}}^{x=0}}{\Delta x},$$

l'indice 0 caractérise les conditions à la sortie de la couche de diffusion et

$$C_{\text{HNO}_3}^0 = 1,5/63 \text{ mole cm}^3 (\text{HNO}_3 \text{ pur}), \\ C_{\text{sel}}^0 = 0,$$

l'indice  $x=0$  caractérise les conditions à l'interface.

Et le flux de matière est relié à la vitesse d'ablation par

$$(2) \quad n V_B \frac{d}{M} = D_{\text{HNO}_3} \text{grad } C_{\text{HNO}_3} = - D_{\text{sel}} \text{grad } C_{\text{sel}},$$

avec

$d$ , densité du combustible;

$M$ , masse molaire du combustible;

$V_B$ , vitesse d'ablation en centimètres par seconde;

$n$ , coefficient stœchiométrique de la réaction primaire.



La couche de diffusion est alors assimilée à l'épaisseur de la sous-couche limite laminaire définie en mécanique des fluides en considérant que l'écoulement s'effectue à 86°C sous 1 atm. L'application des théories de von Karman-Prandtl conduit à la loi

$$\Delta x = a Re^{-\frac{1}{2}}.$$

*Première approximation.* — La concentration en acide nitrique s'annule à l'interface.

Alors

$$(3) \quad V_B = \frac{1}{n} \frac{M}{d} D_{HNO_3}^{86^\circ C} \frac{1,5}{63} \frac{1}{\Delta x^{86^\circ C}},$$

avec

$$D_{HNO_3}^{86^\circ C} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Après avoir calculé  $V_B$  d'après l'équation (3), les courbes  $\log V_B = f(\log Re)$  ont été tracées. Ces courbes sont des droites parallèles de pente 0,5 (fig. 3).

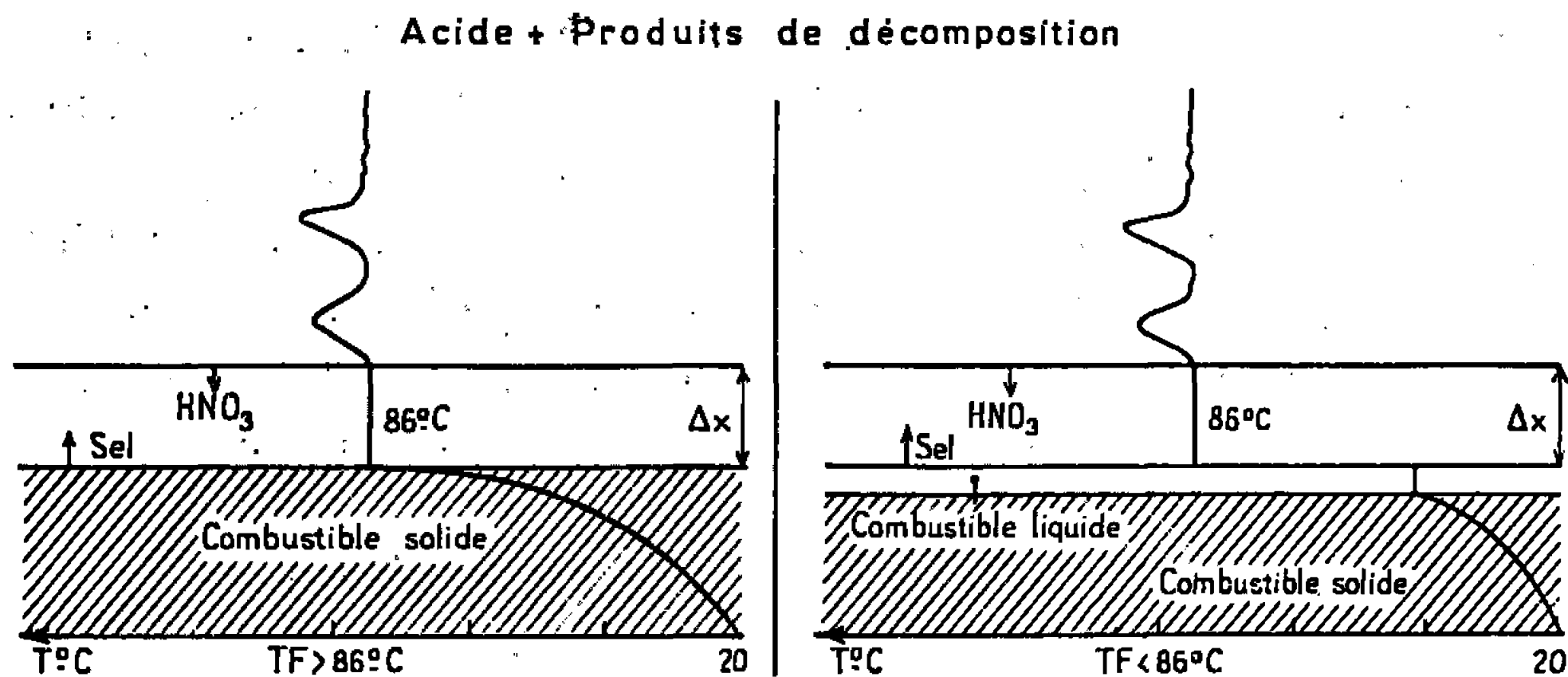


Fig. 1.

Fig. 2.

TF; température de fusion du combustible.

La relation obtenue  $V_{B \text{ calc}} = K_{\text{calc}} Re^{0,5}$  est à rapprocher de la relation empirique  $V_{B \text{ exp}} = K_{\text{exp}} Re^{0,5}$  (1) et l'on peut écrire

$$V_{B \text{ exp}} = K_{\text{exp}} Re^{0,5} = r K_{\text{calc}} Re^{0,5}, \quad \text{avec} \quad r = \frac{K_{\text{exp}}}{K_{\text{calc}}} > 1.$$

Par ailleurs  $r$  est représenté correctement pour tous les combustibles étudiés par l'expression

$$r = 1,1 \cdot 10^4 M^{-1,55},$$

d'où

$$(4) \quad V_{B \text{ exp}} = \frac{1}{n} \frac{M}{d} D_{HNO_3}^{86^\circ C} \frac{1,5}{63} \frac{1}{a} Re^{0,5} \frac{1,1 \cdot 10^4}{M^{1,55}}.$$

*Deuxième approximation.* — La concentration en acide nitrique à l'interface n'est pas nulle. La solution serait alors saturée en sel à l'interface.



Dans ces conditions, l'utilisation de la relation qui fait intervenir les paramètres relatifs au sel se révèle plus fructueuse

$$(5) \quad V_B = \frac{1}{n} \frac{M}{d} D_{\text{sel}} \frac{C_{\text{sel}}^{\infty}}{\Delta x}.$$

Il est admis que le coefficient de diffusion du cation constitutif du sel suit la loi de Stokes-Einstein et l'on considère

$$\mu_M = \frac{\mu}{C_{\text{sel}}^{\infty}} = f(M)$$

qu'on pose être une propriété caractéristique du combustible,  $\mu$  étant la viscosité de la solution saturée.

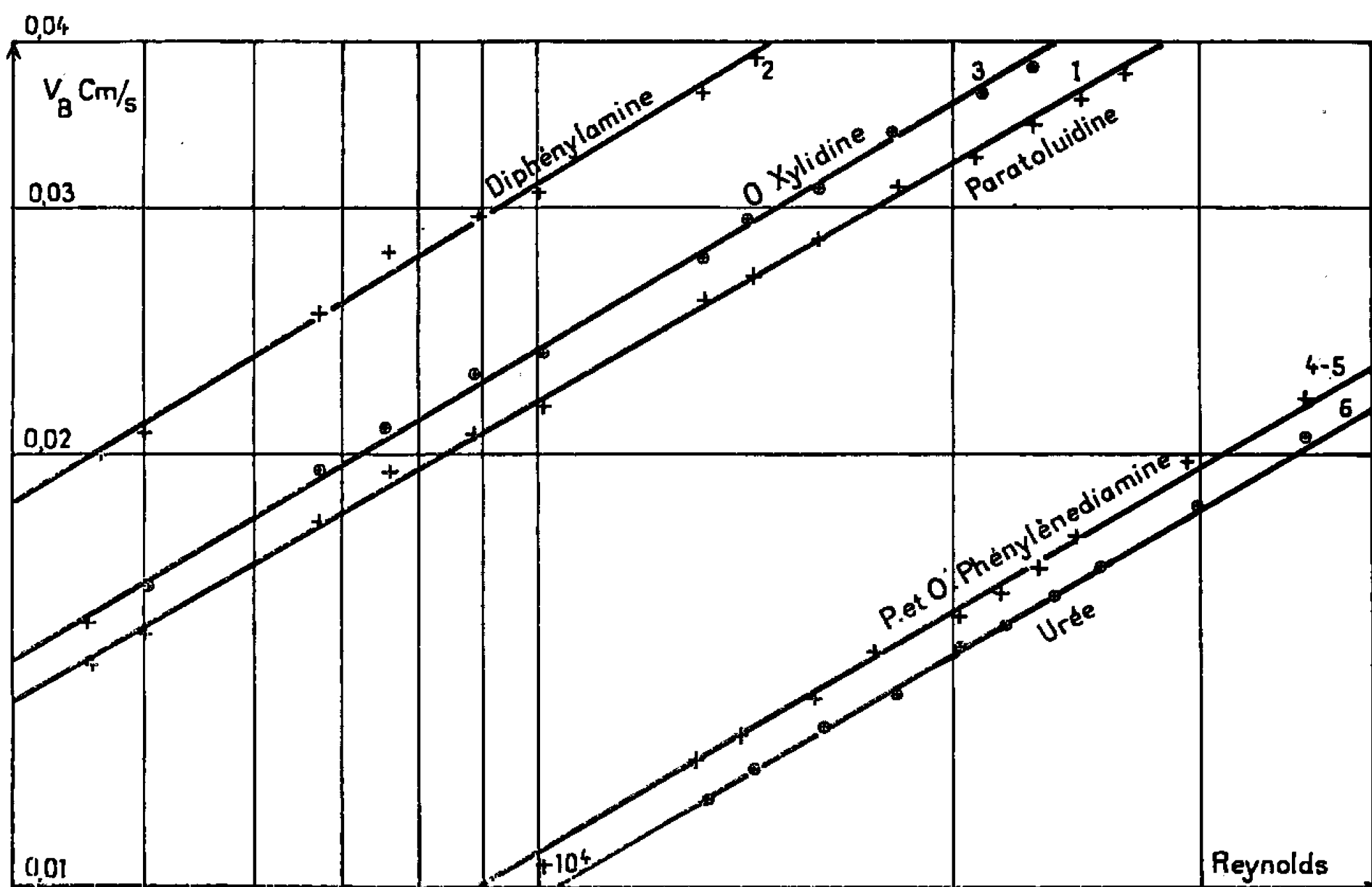


Fig. 3.

D'autre part, les études sur la viscosité <sup>(4)</sup> montrent que celle-ci peut s'exprimer en fonction de la masse molaire selon l'expression

$$\mu = k_{(T)} M^{\alpha} \quad \text{soit} \quad \mu_M = K_{(T)} M^{\alpha}.$$

L'équation (5) devient alors

$$(6) \quad V_B = \frac{1}{n} \frac{M}{d} \frac{RT}{N_0} \frac{1}{6\pi} \left( \frac{4\pi N_0 d}{3M} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \frac{1}{K_{(T)} M^{\alpha}} \frac{1}{\Delta x}.$$

La valeur  $\alpha = 1,22$  permet de retrouver par le calcul à l'aide de l'équation (6) les valeurs expérimentales données dans la référence <sup>(1)</sup> aux faibles vitesses d'écoulement.



Si l'on explicite les groupes sans dimensions contenus dans cette équation, on a

$$(7) \quad V_0 = \frac{1}{n} \frac{M}{d} \nu_{\text{HNO}_3} \frac{1}{a} Sc^{*z} Re^\beta, \quad \text{avec} \quad \beta \simeq \frac{1}{2} \quad z \simeq 1$$

et en posant

$$Sc^* = Sc C_{\text{sel}}^{x-1} = \frac{\nu_{\text{HNO}_3} C_{\text{sel}}^{x-1}}{D_{\text{sel}}}.$$

La vitesse d'ablation aux faibles débits est donc une propriété caractéristique de l'interface réactionnelle. Elle dépend essentiellement du transfert de masse. Elle peut être entièrement calculée à partir de propriétés connues du système réactionnel.

(\*) Séance du 16 mai 1966.

(<sup>1</sup>) M. L. BERNARD, M. AUZANNEAU et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1754.

(<sup>2</sup>) P. SCHNEEBELI et M<sup>me</sup> H. MOUTET, *La Recherche aéronautique*, n° 87, 1962.

(<sup>3</sup>) R. P. RASTOGI, H. L. GIRDHAR et M. L. MUNJAL, *Ind. J. Chem.*, 2, n° 8, 1964, p. 301-307.

(<sup>4</sup>) P. PASCAL, *Chimie générale*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1948, p. 359.

(Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique  
de la Faculté des Sciences,  
route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)



PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Théorie phénoménologique de la pulvérisation cathodique réactive*. Note (\*) de MM. GUY PERNY, MICHEL SAMIRANT et BERNARD LAVILLE SAINT-MARTIN, présentée par M. Jean Lecomte.

On présente une théorie de la pulvérisation cathodique réactive basée sur les processus élémentaires suivants : impact d'ions sur la cathode, éjection d'atomes métalliques, excitation de ces derniers par collisions, réactions chimiques par excitation de valence, condensation sous forme de couches minces. Le rendement est alors représenté par la formule

$$\bar{\eta} = A E^{*2} \exp - \left( \frac{B}{E^*} + C E^* \right) + \bar{\eta}_0 (E_c - E^*)$$

en très bon accord avec les résultats expérimentaux. On en déduit le temps de relaxation des réactions mises en jeu soit  $\theta \sim 10^{-3}$  s.

Nous nous proposons de formuler une théorie phénoménologique de la pulvérisation cathodique réactive basée sur la succession des mécanismes élémentaires suivants : impact d'ions sur la cathode et éjection d'atomes métalliques (I), excitation de ces atomes au sein du plasma (II), condensation de ce plasma sur le substrat sous forme de couches minces (III).

*Mécanisme I.* — Soit  $N_i$  (par seconde et mètre carré), le nombre d'ions projectiles frappant la cathode. Les viscosités du plasma, pour les ions et les électrons, étant équivalentes :

$$\frac{N_e}{N_i} = \frac{\mathcal{D}_e}{\mathcal{D}_i} = \left( \frac{m_i}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

( $\mathcal{D}_e$ ,  $\mathcal{D}_i$ , constantes de diffusion des électrons et des ions projectiles;  $m_e$ ,  $m_i$ , masses des électrons et des ions).

La contribution ionique au courant total est négligeable par rapport au courant électronique, d'où l'évaluation du nombre  $N_e$  d'électrons à partir des caractéristiques électriques globales du plasma soit

$$N_e = \frac{E^* d p}{R_e},$$

( $E^* = E p^{-1}$ , champ électrique réduit;  $e$ , charge de l'électron;  $p$ , pression initiale du gaz;  $d$ , distance anode-cathode;  $\bar{R}$ , résistance *apparente* du plasma).

D'où

$$(1) \quad N_i = \frac{E^* d p}{R_e} \left( \frac{m_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Nous négligeons, dans cette approximation, toute autre cause d'ionisation initiale.

Ces  $N_i$  ions seront affectés de l'énergie moyenne  $W_i$  à une distance  $\bar{\lambda}_{A0}$  de la cathode, égale à leur libre parcours moyen dans le gaz considéré.



Au moment de leur impact sur la cathode, cette énergie est celle qui résulte de l'application du champ électrique sur la longueur  $\bar{\lambda}_{A0}$  puisque, dans la charge d'espace de la pulvérisation-diode que nous considérons ici, les ions projectiles ne seront animés que de leurs vitesses propres de diffusion. Dès lors

$$(2) \quad W_i^0 = E^* p \bar{\lambda}_{A0} e, \quad \text{avec} \quad \bar{\lambda}_{A0} \sim (n_0 \pi \bar{D}_{A0}^2)^{-1}$$

( $n_0$ , nombre de particules par unité de volume contenues initialement dans l'enceinte;  $\bar{D}_{A0}$ , distance de choc des différents ions projectiles;  $\bar{\lambda}_{A0}$  est une valeur non corrigée par la statistique de Maxwell-Boltzmann).

Pour obtenir le nombre  $n_{Me}$  (par seconde et mètre carré), de particules métalliques éjectées de la cathode, nous utiliserons les données de Keywell (1) auxquelles le lecteur voudra bien se reporter :

$$(3) \quad n_{Me} = N_i \left( \frac{\varepsilon W_i^0}{W_d} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mu=1}^{\mu_{\max}} (f_{\mu} + 1.32 \delta_{\mu,1} f_{\mu}) \exp - 2 \sqrt{\mu} \exp \frac{\mu}{2} (\mu - 1).$$

Dans notre cas d'application, on peut montrer que la somme  $\sum_{\mu=1}^{\mu_{\max}}$  varie peu avec  $W_i^0$  donc avec  $E^*$  et nous poserons  $S = \sum_{\mu=1}^{\mu_{\max}} \simeq \text{Cte}$ . En portant les valeurs (1) et (2) dans l'équation (3) nous obtenons

$$(4) \quad n_{Me} = \frac{dp}{Re} \left( \frac{m_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\varepsilon}{W_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{ep}{n_0 \pi \bar{D}_{A0}^2} \right)^{\frac{1}{2}} S E^{*\frac{3}{2}}.$$

*Mécanisme II.* — Les particules métalliques éjectées entreront en collision avec les molécules gazeuses. Nous appellerons  $n_{Me}^*$  celles d'entre elles qui, par suite de chocs, verront leur structure électronique modifiée, de sorte qu'elles puissent participer, au même titre que les molécules gazeuses polarisées par le champ électrique, à des réactions de synthèse, grâce à un *mécanisme d'excitation de valence par transfert d'énergie*  $W_1$ .

Ces  $n_{Me}^*$  atomes métalliques pourront constituer des *germes* pour les réactions d'énergie d'activation  $G^*$ . On a

$$(5) \quad n_{Me}^* = n_{Me} \exp - \frac{G^*}{W_1} \bar{f}_s \bar{f}_{\pi},$$

où  $\bar{f}_s$ , facteur stérique moyen et  $\bar{f}_{\pi}$ , facteur de structure électronique moyen, tiennent compte de la répartition des énergies de chocs selon les angles d'approche et les masses respectives des projectiles, ainsi que de leurs états électroniques. Ces grandeurs sont liées aux *phénomènes de diffusion-collision* qui apparaissent dans le plasma par suite des *localisations de charges d'espace au voisinage de l'anode*, donc du substrat de condensation dont la température thermodynamique est inférieure à celle de la cathode.



La totalité de ces germes ne sera cependant pas affectée d'un temps de vol suffisant pour pouvoir initier une chaîne réactionnelle propre. Nous désignerons par  $N_1^*$  le nombre de *germes métalliques réactionnels qui conduiront effectivement à une liaison chimique susceptible d'être stabilisée par une condensation ultérieure* :

$$(6) \quad N_1^* = n_{Me}^* \mathfrak{p},$$

où  $\mathfrak{p}$  représente la *probabilité de non-désactivation* d'un germe d'origine  $n_{Me}^*$ . Soient  $\tau$  le libre temps moyen séparant deux chocs et  $\theta$  le temps de relaxation de la réaction considérée, d'énergie d'activation  $G^*$ . *Seuls les germes possédant une durée de vie  $> \theta$  n'auront pas été désactivés* lors de chocs secondaires dans le plasma. En considérant ces germes, de temps de vol  $t$ , comme indépendants les uns des autres, leurs vitesses seront réparties selon la statistique de Maxwell :

$$\mathfrak{p} = \int_0^\infty \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 \exp - \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 dt.$$

Les développements de cette intégrale sont de la forme

$$\mathfrak{p} \cong \left(\frac{\theta}{\tau}\right)^3 \exp - \left(\frac{\theta}{\tau}\right)^2 \mathfrak{K},$$

où  $\mathfrak{K}$  représente une série convergente constante <sup>(2)</sup>. Dans notre cas  $\beta \sim 1$  et

$$(7) \quad N_1^* = n_{Me} \exp - \frac{G^*}{W_1} \bar{f}_s \bar{f}_\pi \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\theta}{\tau}\right)^2 \exp - \left(\frac{\theta}{\tau}\right)^2 \mathfrak{K}.$$

Entre  $\bar{\tau}$ , libre temps moyen des particules métalliques de masse  $M$  excitées dans le plasma,  $u$ , vitesse quadratique moyenne et  $\lambda_{Me}$ , libre parcours moyen, on a la relation

$$\bar{u} \bar{\tau} = \lambda_{Me} \quad \text{avec} \quad \bar{u} = \left(\frac{2\bar{W}}{M}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Par suite du ralentissement imposé par la charge d'espace négative au voisinage de l'anode, on peut admettre que les vitesses des particules sont statistiquement de l'ordre de grandeur des vitesses de diffusion :

$$(8) \quad \tau \sim \lambda_{Me} \left(\frac{M}{2p\lambda_{A0}e}\right)^{\frac{1}{2}} (E^*)^{-\frac{1}{2}}.$$

*Mécanisme III.* — Dans la zone de réaction le plasma peut être considéré comme approximativement isotrope; il en résulte que l'énergie de transfert  $W_1$  est proportionnelle à  $E^*$  <sup>(3)</sup> :

$$(9) \quad W_1 \sim pE^*.$$



Le nombre de germes de *condensation* s'écrit alors, en explicitant  $n_{Me}$ ,  $W_1$  et  $\bar{a}$

$$(10) \quad N_1^* = \frac{dp^2}{R} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \mathfrak{U} S \bar{\lambda}_{AO} \bar{\lambda}_{Me} \bar{f}_s \bar{f}_\pi \left( \frac{2 m_e z}{m_i M W_d} \right)^{\frac{1}{2}} \theta E^{*2} \exp - \left( \frac{G^*}{P E^*} + \frac{2 \theta^2 p \lambda_{AO} \lambda_{Me} E^* e}{M} \right).$$

$N_1^*$  représente le flux de germes métalliques conduisant, par seconde, à la synthèse du composé chimique condensé en couche mince. Ce nombre est lié directement au rendement de la condensation  $\bar{\eta}_1$  (Å/s), grandeur directement accessible à l'expérience et qui s'écrit dès lors, compte tenu des états de surface du substrat (\*) :

$$(11) \quad \boxed{\bar{\eta}_1 = A E^{*2} \exp - \left( \frac{B}{E^*} + C E^* \right) + \gamma_0 (E_c - E^*)}.$$

*Conclusions.* — La formule précédente a été appliquée à la condensation de plasmas (Ti, A), (Ti, A, O); les valeurs théoriques et expérimentales sont en accord très satisfaisant comme nous le montrerons dans un prochain Mémoire. On en déduit  $\theta \sim 10^{-3}$  s.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) KEYWELL, *Phys. Rev.*, 97, n° 6, 1955, p. 1611.

(<sup>2</sup>) G. MUNSCHY, Communication privée.

(<sup>3</sup>) DELCROIX, *Théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris.

(<sup>4</sup>) G. PERNY, B. LAVILLE SAINT-MARTIN, P. VAN DEN BERGHE et M<sup>lle</sup> MULLER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1852.

(Laboratoire de Physicochimie des Couches Minces Solides,  
3, rue Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.)



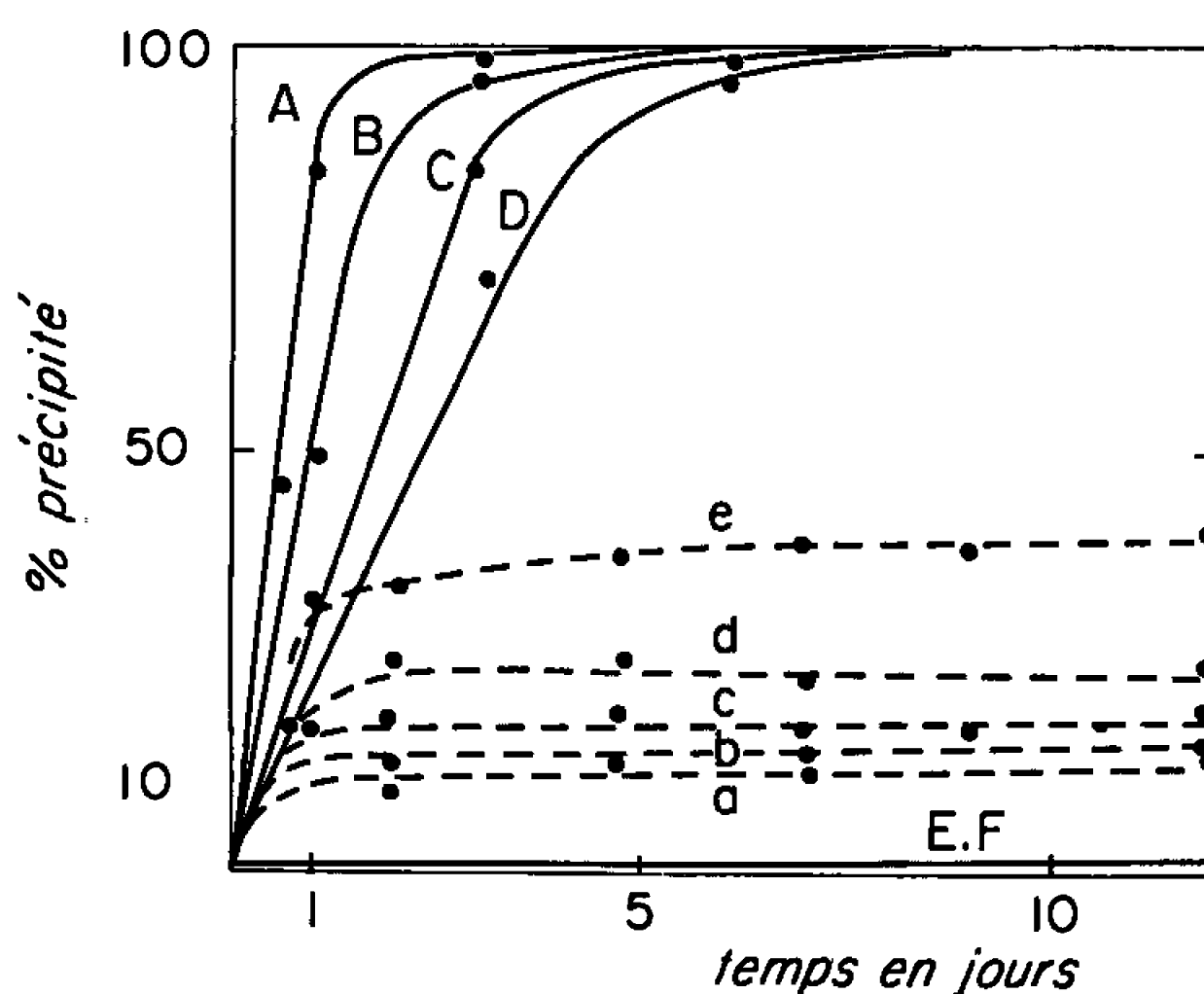
RADIOCHIMIE. — *Contribution à l'étude de composés peroxydés du protactinium en milieu basique.* Note (\*) de Mlle **TATIANA STCHOUKOY**, MM. **ROLAND MUXART** et **GEORGES BOUSSIÈRES**, présentée par M. Georges Champetier.

On a examiné les conditions de formation de composés peroxydés du protactinium en milieu basique. Un perprotactinate de sodium insoluble a été isolé et analysé.

Le peroxyde de protactinium, précipité en solution sulfurique diluée par action de l'eau oxygénée, a été mis en évidence pour la première fois par Grosse [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] et récemment analysé [(<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)]. Par contre, la formation de perprotactinates solubles ou insolubles n'a pas été signalée.

Nous nous sommes donc proposés d'examiner l'action d'un mélange d'eau oxygénée et d'hydroxyde de sodium ou de lithium sur des solutions sulfuriques diluées de protactinium, à la température ambiante et en absence d'anhydride carbonique.

Les courbes de la figure représentent le rendement de précipitation du protactinium dans ces milieux, en fonction du temps, pour des



Influence de la concentration de l'hydroxyde de sodium (—) et de lithium (----) sur la formation de persels insoluble et de complexes peroxydés de protactinium, en absence d'anhydride carbonique et à la température ambiante.

Hydroxyde de sodium.

$$3,10 < [\text{Pa}] < 3,66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$1,41 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 1,72 \text{ M}$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$$

Courbe A :  $[\text{NaOH}] = 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;

» B :  $[\text{NaOH}] = 0,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;

» C :  $[\text{NaOH}] = 0,89 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ;

» D :  $[\text{NaOH}] = 0,87 \text{ M}$ ;

» E :  $[\text{NaOH}] = 2,15 \text{ M}$ ;

» F :  $[\text{NaOH}] = 3,12 \text{ M}$ ;

Hydroxyde de lithium.

$$[\text{Pa}] = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,60 \text{ M}$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$$

Courbe a :  $[\text{LiOH}] = 0,19 \text{ M}$ ;

» b :  $[\text{LiOH}] = 0,58 \text{ M}$ ;

» c :  $[\text{LiOH}] = 1,06 \text{ M}$ ;

» d :  $[\text{LiOH}] = 1,45 \text{ M}$ ;

» e :  $[\text{LiOH}] = 2,33 \text{ M}$ .



concentrations sensiblement constantes de l'élément et de l'eau oxygénée. En milieu sodique, on constate que le pourcentage de protactinium précipité diminue lorsque la concentration de la base augmente. Ainsi, au bout de deux jours, la fraction précipitée est de 97,5, 59,5 et 0 %, respectivement pour une concentration de NaOH égale à  $0,89 \cdot 10^{-3}$  M (courbe A),  $0,89 \cdot 10^{-1}$  M (courbe C) et 2,15 M (courbe E) ( $3,10 < [\text{Pa}] < 3,66 \cdot 10^{-4}$  M et  $1,41 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 1,72$  M). Toutefois, au bout de 10 jours, la précipitation est quantitative dans les milieux relativement peu sodiques, alors que si la concentration en soude est assez élevée (2,15 M, par exemple), plus de 99 % du protactinium restent en solution.

En présence d'hydroxyde de lithium et pour :

$$[\text{Pa}] = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,60 \text{ M},$$

la solubilité du protactinium, au contraire, diminue aux fortes concentrations de la base. Par exemple, pour  $[\text{LiOH}] = 0,19$  M (courbe a) et 2,33 M (courbe e), le rendement de la précipitation au bout de deux jours est respectivement de 11 et 34 %. Cependant, même dans le milieu le plus alcalin, le pourcentage de protactinium précipité le 8<sup>e</sup> jour ne dépasse pas 40 %. Il apparaît donc que le comportement du protactinium dans les solutions alcalines d'eau oxygénée est fortement influencé par la nature de la base.

Notons que l'action de la soude ou de la lithine, en absence d'eau oxygénée conduit à une précipitation rapide et quantitative de l'hydroxyde de protactinium (tableau I).

TABLEAU I.

*Rendement de précipitation de l'hydroxyde de protactinium en milieu basique, en absence d'eau oxygénée.*

Concentration de l'hydroxyde de lithium (moles/l).	Pourcentage de Pa précipité.	Concentration de l'hydroxyde de sodium (moles/l).	Pourcentage de Pa précipité.
$1,91 \cdot 10^{-1}$ .....	97,75	$2,25 \cdot 10^{-1}$ .....	99,25
1,07 .....	99,02	2,17 .....	98,19
2,34 .....	97,72	3,14 .....	98,26

Concentration initiale :  $[\text{Pa}] = 2,50 \cdot 10^{-4}$  M.

Temps de précipitation : environ 30 mn.

Les résultats précités permettaient de supposer la formation de persels de protactinium insolubles. L'existence de tels composés est confirmée par la détermination de la composition du sel qui précipite en milieu sodique  $1,20 \cdot 10^{-2}$  M, pour des concentrations de l'eau oxygénée variant entre 1,78 et 1,97 M et de l'élément comprises entre 1,22 et  $2,25 \cdot 10^{-3}$  M. Avant d'être soumis à l'analyse, le produit obtenu, très légèrement jaunâtre, est lavé successivement avec une solution d'acétate de



sodium 0,2 M, puis avec de l'alcool éthylique. L'oxygène peroxyde est dosé par iodométric <sup>(1)</sup>. D'autre part, après décomposition du persel par l'ammoniaque en présence d'anhydride sulfureux, le sodium est déterminé dans la liqueur mère par précipitation de l'acétate triple d'uranyle, de zinc et de sodium, suivie de la colorimétrie de l'uranium en milieu basique et en présence d'eau oxygénée [(<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>)]. La détermination du protactinium 231 est effectuée, soit par radiométrie sur le rayonnement  $\gamma$  de 300 keV, soit par gravimétrie du pentoxyde calciné à 800°C, à l'air. Enfin, l'eau est dosée par différence sur le composé séché dans un dessiccateur contenant du perchlorate de magnésium.

Nos mesures montrent que le composé insoluble, isolé dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, est un persel qui comporte  $5,9 \pm 0,2$  atomes d'oxygène peroxyde,  $0,96 \pm 0,05$  atomes de sodium et  $4,1 \pm 0,2$  molécules d'eau par atome de protactinium. Ces valeurs conduisent à proposer l'écriture  $\text{NaPa}(\text{O}_2)_{3,1} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , avec  $x \geq 4$ .

Par ailleurs, l'examen du diagramme de diffraction des rayons X du peroxysel indique qu'il est amorphe (<sup>5</sup>).

Le perprotactinate de sodium précipité, comme le peroxyde (<sup>1</sup>), est instable à l'air, à la température ambiante et à la pression atmosphérique. La réaction de décomposition est du premier ordre et sa période est d'environ 424 h.

*En résumé*, dans les mélanges eau oxygénée-hydroxyde de sodium, suivant la concentration de la base, le protactinium précipite à l'état de persels ou reste en solution sous forme de complexes peroxydés.

D'après ce qui précède, des perprotactinates alcalins peuvent être formés par voie aqueuse, contrairement aux protactinates qui n'ont été obtenus que par voie sèche.

Il est intéressant de remarquer, par ailleurs, qu'on ne connaît pas actuellement de composés de niobium ou de tantale de formule analogue à celle du perprotactinate de sodium analysé, les perniobates et les pertantalates identifiés contenant 2 ou 8 et non 6 atomes d'oxygène peroxyde par atome de l'élément.

(\*) Séance du 20 juin 1966.

(<sup>1</sup>) A. VON GROSSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 1746.

(<sup>2</sup>) A. VON GROSSE, *Proc. Roy. Soc., A*, 150, 1935, p. 365.

(<sup>3</sup>) T. STCHOUZKOY et R. MUXART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2176.

(<sup>4</sup>) T. STCHOUZKOY, H. PEZERAT et R. MUXART, *Actes du Colloque International sur la Physicochimie du protactinium*, C. N. R. S., 2-8 juillet 1965, Orsay, Essonne.

(<sup>5</sup>) G. CHARLOT, *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*, Masson, Paris, 1961, p. 324.

(<sup>6</sup>) *Spectrophotometric Data for colorimetric analysis*, Butterworths, Londres, 1963, p. 360.

(<sup>7</sup>) J. SAULNIER, Résultats non publiés.

(<sup>8</sup>) H. PEZERAT, Résultats non publiés.



MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de sollicitations préalables sur la capacité d'amortissement d'un alliage Mg-Zr présentant un phénomène de maclage.*  
Note (\*) de Mme ÉLISABETH PLÉNARD et M. ANDRÉ MENA, présentée par M. Georges Chaudron.

La capacité d'amortissement de l'alliage Mg-Zr à 0,6 % de zirconium se trouve être parmi les plus élevées observables pour les métaux. Son origine provient de l'aptitude de cet alliage à présenter des maclages et démaclages successifs sous l'action de contraintes cycliques. Toutefois lorsqu'une précontrainte supérieure à un seuil critique est appliquée, le démaclage n'est plus possible et la valeur de la capacité d'amortissement est fortement réduite.

Parmi les alliages recherchés pour leur haute capacité d'amortissement, l'alliage de fonderie Mg-Zr à 0,6 % de zirconium, présente une capacité d'amortissement qui se trouve être parmi les plus élevées observables dans le cas des métaux; cette valeur est du même ordre que celle des matières plastiques.

Certaines applications pratiques requérant des capacités d'amortissement élevées, il a paru intéressant de rechercher les moyens d'augmenter encore cette capacité d'amortissement déjà naturellement élevée. S'appuyant sur des résultats obtenus pour les fontes grises (<sup>1</sup>), on a examiné, dans le cas du Mg-Zr, l'incidence sur la capacité d'amortissement correspondant à une contrainte déterminée, de mises en contraintes préalables judicieusement appliquées.

En effet, au cours d'une étude antérieure relative aux fontes grises, nous avons constaté que l'application de contraintes préalables est susceptible d'augmenter plus ou moins fortement la capacité d'amortissement correspondant à une contrainte donnée et mesurée sur métal vierge.

Des essais semblables effectués sur Mg-Zr ont donné des résultats tout à fait différents : l'application de contraintes préalables n'entraîne pas toujours une augmentation de capacité d'amortissement et peut, dans certaines conditions, la diminuer très fortement.

Avant d'exposer les résultats et d'en tenter une interprétation, il convient de préciser que la capacité d'amortissement ( $k$ ) a été déterminée à partir de l'aire ( $\Delta W$ ) de la boucle d'hystérésis du diagramme contrainte-déformation dans le cas de tractions répétées.  $\Delta W$  représente l'énergie absorbée au cours d'une sollicitation cyclique et l'aire  $W$  sous-tendue par le diagramme contrainte-déformation représente l'énergie maximale fournie. Par définition :

$$k = \frac{\Delta W}{W}.$$

Cette mesure n'est possible que sur des cycles fermés, donc pour des contraintes inférieures à la limite d'accommodation  $\sigma_L$  (<sup>2</sup>). Pour l'alliage étudié,  $\sigma_L = 4,25 \text{ daN/mm}^2$ .



On constate que la capacité d'amortissement  $k(\sigma)$ , correspondant à une contrainte donnée ( $\sigma$ ) n'est pas spécifique de cette contrainte; elle dépend d'une mise en contrainte préalable à une valeur  $\sigma_a$  différente de  $\sigma$ .

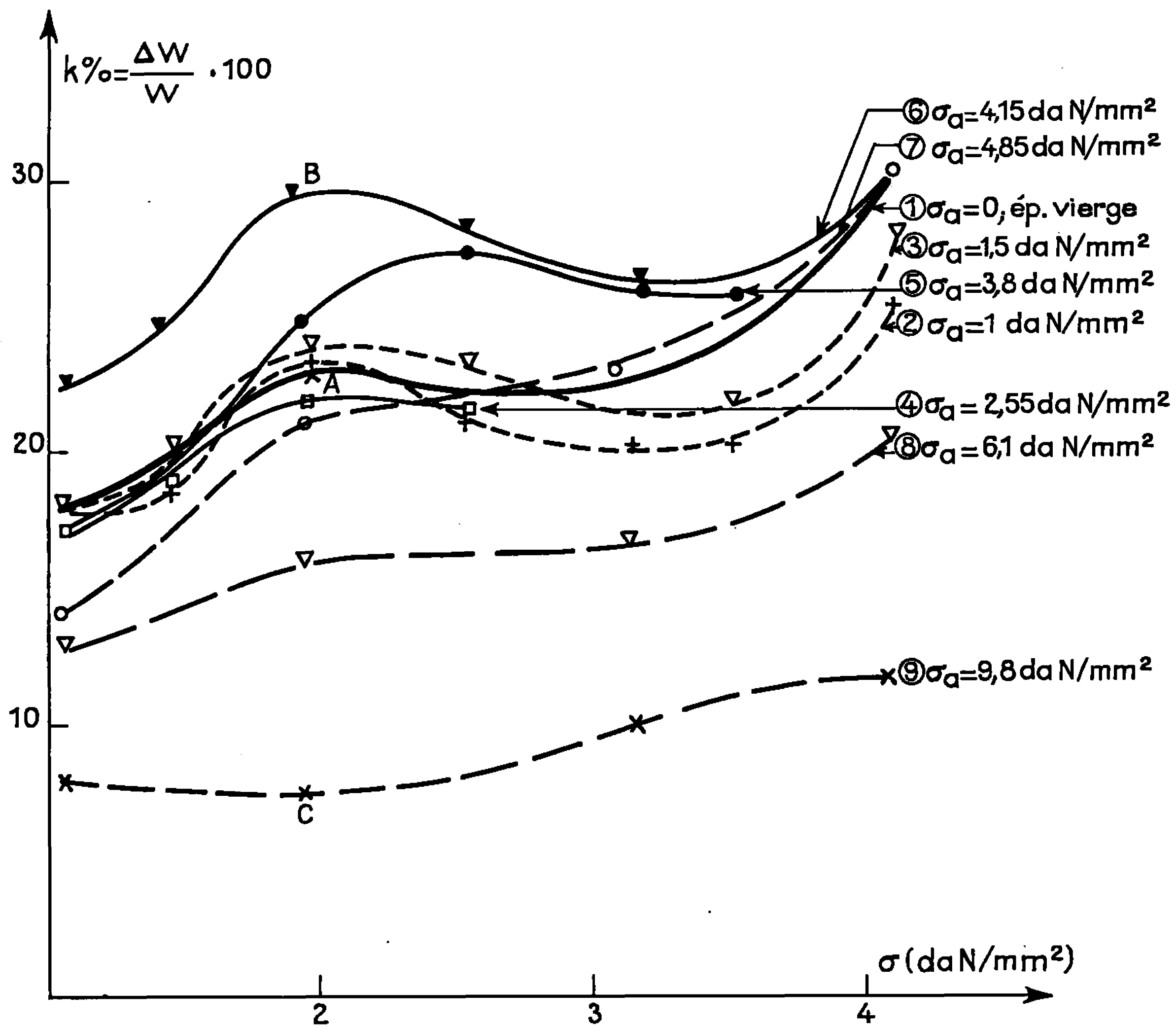


Fig. 1. — Influence d'une accommodation préalable à contrainte  $\sigma_a$ , sur les courbes  $k(\sigma)$ .

- $\sigma_a = 0$  éprouvette vierge;
- ...  $\sigma_a < \sigma < \sigma_L$ ;
- $\sigma_a \begin{cases} > \sigma, \\ < \sigma_L; \end{cases}$
- - -  $\sigma_a > \sigma_L > \sigma$ .

Plusieurs cas sont à considérer :

- $\sigma_a < \sigma < \sigma_L$  : On constate peu d'influence sur  $k(\sigma)$ ;
- $\sigma < \sigma_a < \sigma_L$  :  $k(\sigma)$  est nettement augmenté, et ceci d'autant plus que  $\sigma_a$  est plus élevé et voisin de  $\sigma_L$ ;
- $\sigma < \sigma_L < \sigma_a$  : A l'inverse de ce qu'on observe dans le cas des fontes,  $k(\sigma)$  est alors fortement diminué.

L'ensemble de ces résultats apparaît sur les figures 1 et 2. Cependant, on a constaté qu'un repos plus ou moins long était susceptible de ramener



la capacité d'amortissement vers sa valeur initiale à condition que la précontrainte supérieure à  $\sigma_L$  n'ait pas été trop élevée. Les conditions de cette restauration sont en cours d'étude.

Une ébauche d'interprétation peut être faite en remarquant que l'origine de la très haute capacité d'amortissement du Mg-Zr provient de l'aptitude

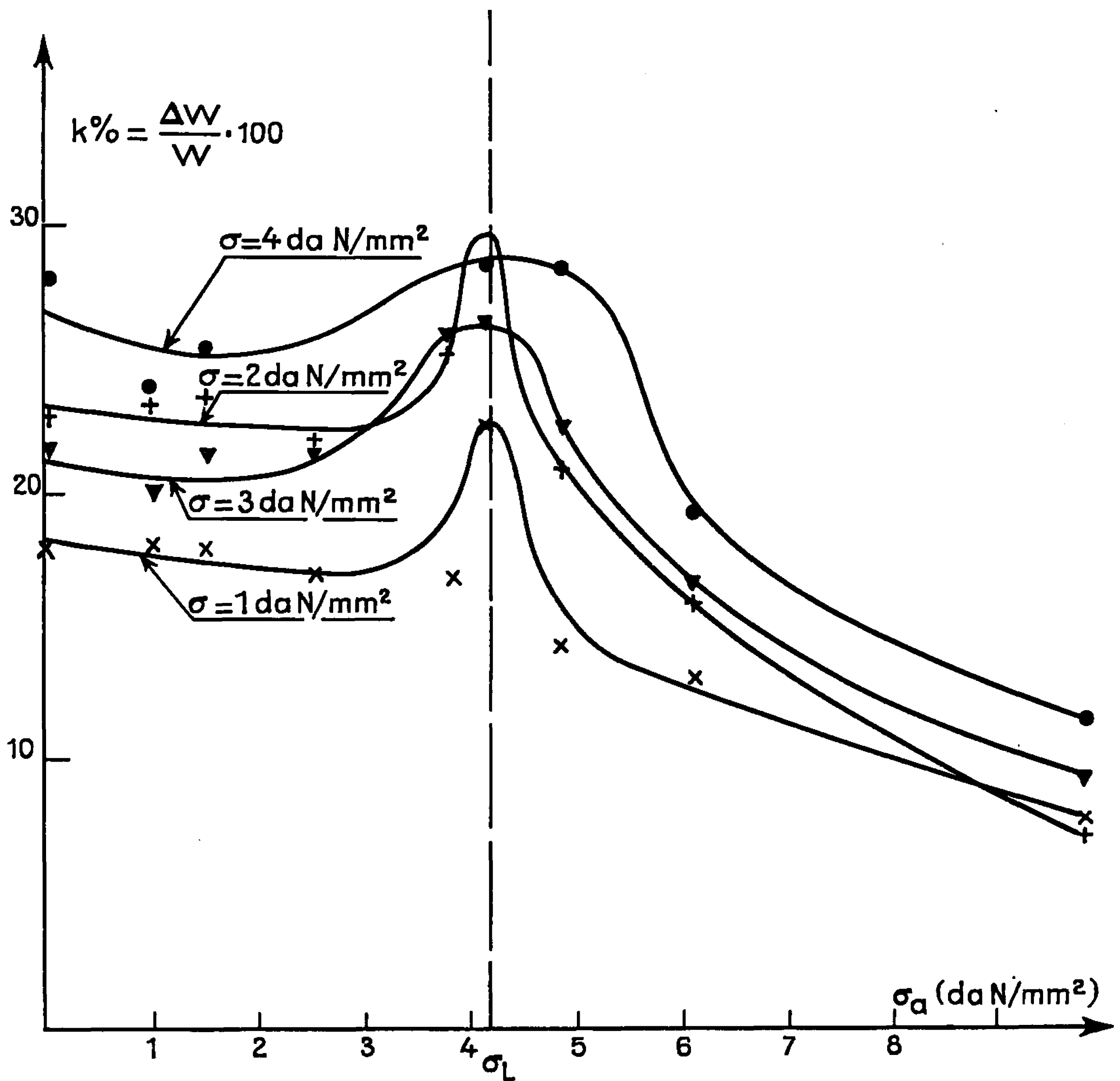


Fig. 2. — Influence d'une mise en contrainte préalable ( $\sigma_0$ ), sur la capacité d'amortissement correspondant à une contrainte donnée  $\sigma$ .

particulière de cet alliage à présenter, sous l'action de sollicitations cycliques, des phénomènes de maclages et démaclages successifs <sup>(3)</sup> qui absorbent une part importante de l'énergie mécanique fournie.

Tant que ces alternances de maclages et démaclages restent possibles, la capacité d'amortissement demeure élevée; c'est ce qui a lieu tant que les contraintes préalables ne dépassent pas  $\sigma_L$ . Au contraire, lorsque celles-ci sont supérieures à  $\sigma_L$ , les maclages et démaclages successifs ne peuvent plus



se produire par suite d'un blocage des macles et l'énergie absorbée au cours des cycles — c'est-à-dire la capacité d'amortissement — diminue fortement. Ce blocage pourrait provenir d'accumulation de dislocations irréversibles.

Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse relative au rôle des maclages et démaclages successifs, en considérant des micrographies d'éprouvettes sollicitées, soit à  $\sigma_a = 4,0 \text{ daN/mm}^2 < \sigma_L$ , soit à  $\sigma_a = 9,8 \text{ daN/mm}^2 > \sigma_L$ .

Dans le premier cas, aucune trace de maclage ne peut être relevée. Dans le deuxième cas, le blocage des macles est nettement visible, indiquant la persistance du maclage après suppression de la contrainte.

Une conclusion d'ordre pratique peut être tirée de ces constatations concernant le comportement du Mg-Zr : la capacité d'amortissement correspondant à une contrainte donnée  $\sigma$  inférieure à  $\sigma_L$  peut être sensiblement augmentée en faisant subir au métal une précontrainte voisine de  $\sigma_L$  mais restant inférieure à cette valeur (exemple : points A et B de la figure 1).

Par contre, si l'on recherche une capacité d'amortissement élevée, il faut éviter de faire subir au métal des contraintes supérieures à  $\sigma_L$ . Ce traitement peut, dans les cas les plus défavorables, ramener la capacité d'amortissement à moins du tiers de sa valeur sur métal vierge (exemple : points A et C de la figure 1).

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> juin 1966.

(<sup>1</sup>) E. PLÉNARD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3117.

(<sup>2</sup>) E. PLÉNARD et J. PLESSIER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 732.

(<sup>3</sup>) N. AZAM, G. DIDOUT, J. P. LAUQUE, PH. SANCHEZ, M. WEISZ, *VII<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie*.

(E. P. : Laboratoires du C. T. I. F.,  
44, avenue de la Division-Leclerc, Sèvres, Hauts-de-Seine;  
A. M. : Société des Engins Matra,  
27, quai de Boulogne, Boulogne, Hauts-de-Seine.)



MÉTALLOGRAPHIE. — *Fragilité du vanadium en atmosphère d'hydrogène à la température ambiante.* Note (\*) de MM. JACQUES SCHMUCK et AUGUSTE CLAUSS, présentée par M. Georges Chaudron.

Le vanadium peut manifester en atmosphère d'hydrogène une fragilité anormale à la température ordinaire. Les auteurs étudient les modalités d'apparition de cette fragilité et les comparent à celles observées précédemment dans le cas du niobium et du tantale.

Des études antérieures [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], nous ont permis de mettre en évidence une fragilité anormale du tantale et du niobium en atmosphère d'hydrogène, à la température ambiante. Cette fragilité est liée à la présence d'oxygène ou d'azote en solution solide dans le réseau de ces métaux; leur capacité de déformation dans l'hydrogène est d'autant plus faible que la concentration en interstitiels et la vitesse de déformation sont plus grandes. Nous avons entrepris une étude similaire du comportement du vanadium, métal appartenant au même sous-groupe que le niobium et le tantale, et donnons ici les premiers résultats concernant une solution solide V-O.

Le vanadium d'origine (Heraeus) se présente sous forme de fils polycristallins de 0,30 mm de diamètre. Après une étude critique des conditions de mise en solution solide de l'oxygène dans le vanadium (<sup>3</sup>), nous avons adopté les conditions expérimentales suivantes pour la préparation des échantillons : chauffage du fil par effet Joule à 1040°C pendant 35 mn sous une pression partielle d'oxygène de  $6 \cdot 10^{-4}$  mm de mercure, suivi d'un recuit d'homogénéisation à 950°C, pendant 45 mn, sous vide ( $10^{-7}$  mm de mercure).

L'examen métallographique et l'analyse radiocristallographique n'ont pas mis en évidence de traces d'oxyde. La dilatation de la maille et la mesure du frottement interne (pic de Snoek,  $\text{tg } \delta$ ) permettent de vérifier la mise en solution solide de l'oxygène qui, par ailleurs, est dosé après extraction par fusion sous vide. La hauteur du pic de Snoek, déterminée après des réductions successives du diamètre du fil par dissolution chimique, est constante et permet de conclure à l'homogénéité de la solution solide.

Le traitement subi par les échantillons de vanadium entraîne une modification de leurs caractéristiques physico-chimiques et mécaniques qui sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	$\alpha$	$\text{tg } \delta$					E	Nombre
	(Å).	(O).	O % at.	N % at.	H % at.	A %.	(kg/mm <sup>2</sup> ).	de grains par mm <sup>2</sup> .
Vanadium.								
D'origine...	3,029	0,022	0,4	< 0,15	< 0,006	23	50	6 800
Traité.....	3,036	0,082	1,6	< 0,15	< 0,006	20	132	6 200



Les essais de traction ont été effectués à la température ambiante avec une micromachine S.A.D.A.M.E.L., type MI 44/2. La longueur utile des échantillons est de 10 mm et la vitesse de traction choisie correspond à une vitesse de déformation réelle de  $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Le comportement mécanique des échantillons de vanadium d'origine est identique dans l'air et dans l'hydrogène. Par contre, la solution solide V-O préparée, dont la teneur en oxygène est nettement plus élevée, se comporte de façon distincte selon l'atmosphère. L'étude de la capacité de déformation, mesurée par l'allongement à la rupture, et l'étude analytique des courbes de traction nous permettront de préciser les différences.

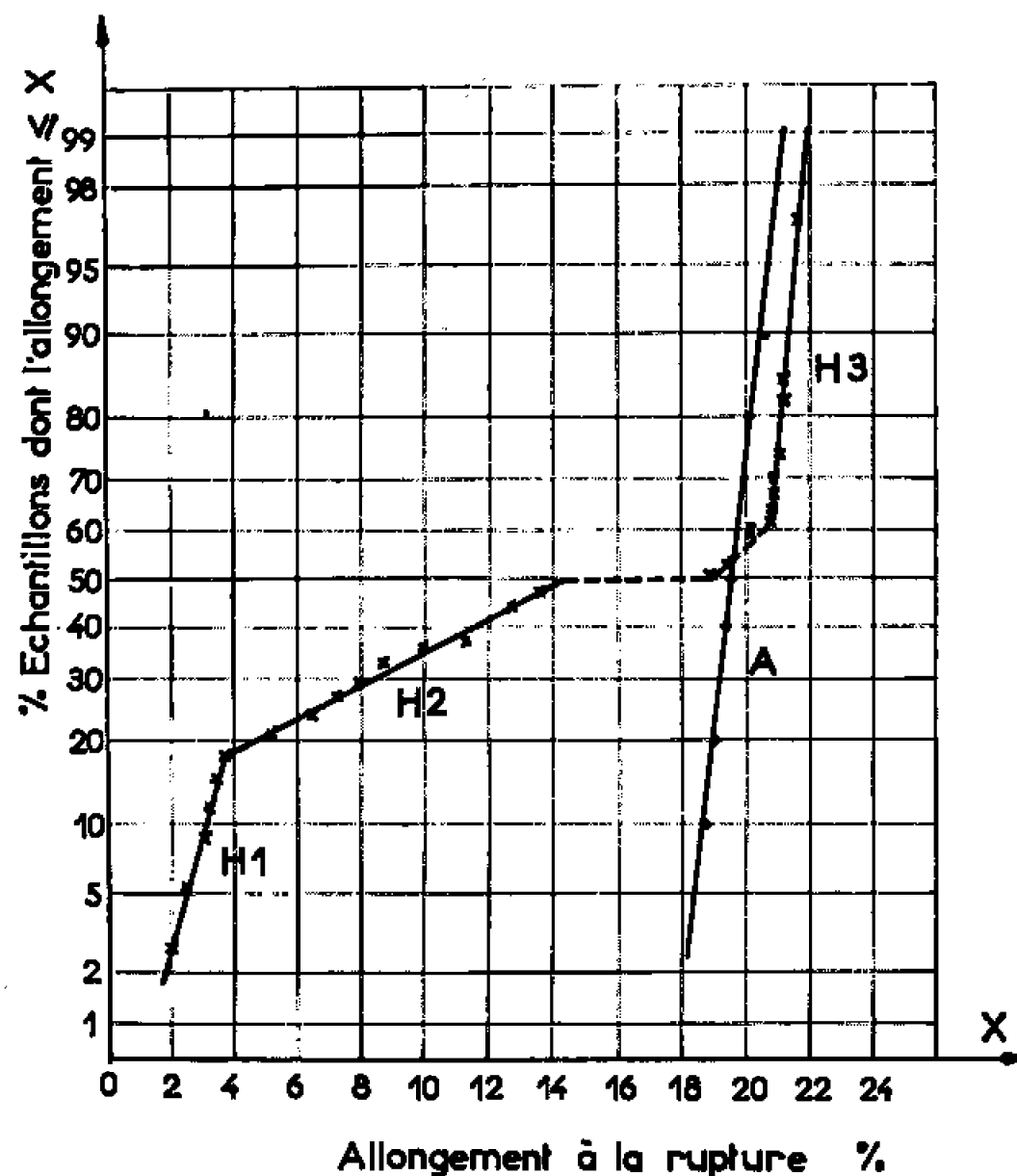


Fig. 1.

1. *Capacité de déformation.* — Étant donnée la forte dispersion des valeurs de l'allongement à la rupture des échantillons étirés dans l'hydrogène, nous avons fait appel à une méthode statistique pour rendre compte de leur répartition. La figure 1 représente les courbes de fréquences cumulées des allongements à la rupture correspondant aux essais effectués dans l'air (A) et dans l'hydrogène (H).

L'examen de ces courbes nous conduit aux conclusions suivantes :

1. Dans l'air, les allongements à la rupture sont groupés autour d'une valeur moyenne égale à  $(19,8 \pm 0,5) \%$ .

2. Dans l'hydrogène, la distribution semble trimodale et permet de distinguer :

— un ensemble d'échantillons, noté H<sub>1</sub>, pour lesquels la rupture intervient pour des allongements inférieurs à 4 %. Ce domaine d'allongements correspond à la zone de déformation hétérogène consécutive à la limite élastique supérieure;



— un ensemble d'échantillons  $H_2$  dont les allongements à la rupture, situés entre 4 et 14 %, sont toujours nettement inférieurs à ceux observés dans l'air;

— un ensemble  $H_3$ , représentant 50 % des échantillons, dont les allongements à la rupture sont groupés autour d'une valeur moyenne égale à  $(21,0 \pm 0,4)$  %. Cet allongement est supérieur à l'allongement moyen des échantillons déformés dans l'air.

Enfin, une zone d'allongements peu probables (14 à 19 %) sépare les deux ensembles  $H_2$  et  $H_3$ . Cette zone se situe entre la charge maximale et le début de striction précédant la rupture.

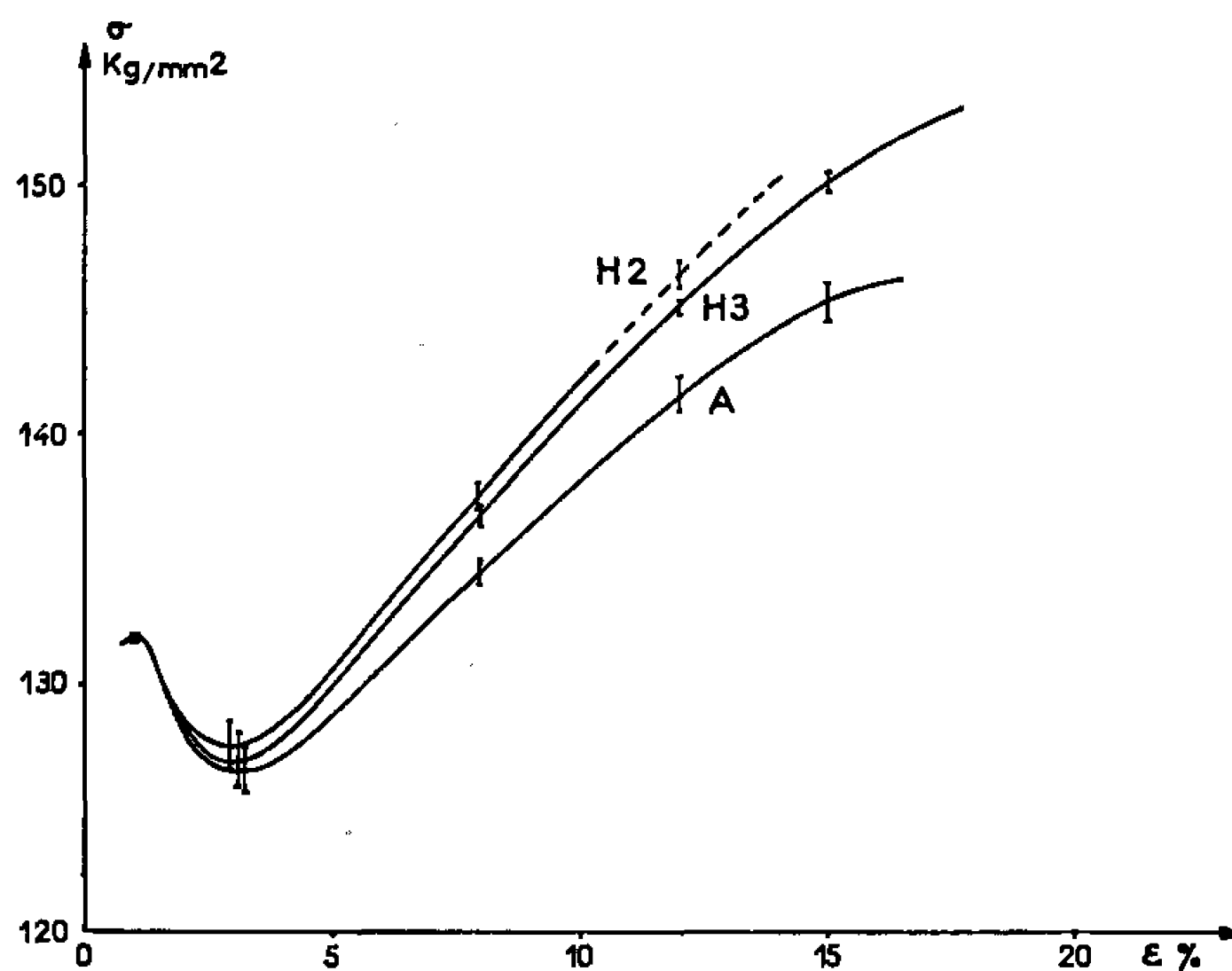


Fig. 2.

Une étude micrographique des éprouvettes et l'examen de leur surface de rupture permettent de distinguer deux types de ruptures qui se répartissent comme suit :

— rupture fragile, transgranulaire, dans le cas des échantillons des classes  $H_1$  et  $H_2$  qui se rompent sans striction;

— rupture ductile dans le cas des échantillons  $H_3$  et A, dont la rupture est précédée d'une striction importante.

2. *Courbes de traction rationnelles.* — La figure 2 représente, en coordonnées rationnelles, les diagrammes de traction types des classes A,  $H_2$  et  $H_3$ . Les allongements très faibles ( $\epsilon < 4$  %) des échantillons de la classe  $H_1$  ne permettent de tracer qu'une faible portion de courbe qui est confondue avec la courbe  $H_2$ . Ces courbes sont données avec des intervalles de confiance calculés avec une probabilité statistique de 95 %. Leur origine commune est la limite élastique supérieure E, dont la valeur ne semble pas être influencée par l'atmosphère d'hydrogène.



L'examen de la figure 2 nous conduit aux conclusions suivantes :

1. Chacune des classes A, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> représentées donne lieu à un type de courbe particulier, non superposable aux autres.

2. L'atmosphère d'hydrogène a toujours pour effet d'augmenter le durcissement du métal.

3. Lorsque cet effet de durcissement est particulièrement grand, la décohésion du métal intervient pour des allongements correspondant à une faible capacité de déformation (H<sub>2</sub> et H<sub>1</sub>).

L'ensemble de ces résultats permet de conclure d'ores et déjà que le vanadium est également susceptible d'être fragilisé par l'hydrogène dans des conditions analogues à celles observées antérieurement dans le cas du niobium et du tantale. Cependant, les modalités d'apparition de la fragilité du vanadium conduisent à dégager deux observations nouvelles traduisant un comportement distinct : d'une part, lorsque la fragilisation ne se manifeste pas, l'allongement à la rupture dans l'hydrogène peut être supérieur à l'allongement correspondant dans l'air; d'autre part, le vanadium subit un accroissement d'écrouissage lorsqu'il est déformé dans l'hydrogène. Dans le cas du niobium et du tantale, l'allongement à la rupture était toujours maximal dans l'air et les courbes de traction dans l'air et dans l'hydrogène restaient superposables jusqu'à l'apparition du phénomène de rupture dans l'hydrogène.

L'étude de l'influence de l'hydrogène sur l'écrouissage du vanadium, en fonction de certains paramètres tels la vitesse de déformation et la concentration en oxygène, est actuellement en cours, et devrait nous permettre d'étayer l'interprétation du mécanisme de la fragilisation.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) A. CLAUSS et H. FORESTIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3241; *Mém. Sc. Rev. Métallurgie*, 56, n° 6, 1959, p. 614. — A. CLAUSS, *Thèses Sciences*, Strasbourg, 1962; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 276.

(<sup>2</sup>) A. CLAUSS et R. KIEGER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4429; *Journées Métallurgiques d'Automne*, 1965.

(<sup>3</sup>) A. U. SEYBOLT et H. T. SUMSION, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 292-299. — W. ROSTOKER et A. S. YAMAMOTO, *Trans. A. S. M.*, 47, 1955, p. 1002-1017. — E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 396-404.

(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,  
Laboratoire de Chimie générale,  
1, rue Bialise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)



MÉTALLURGIE. — *La coupe isotherme à température ordinaire du diagramme uranium-carbone-silicium.* Note (\*) de MM. **PHILIPPE GUINET** et **HENRI VAUGOYEAU**, transmise par M. Louis Néel.

La coupe à température ambiante du diagramme uranium-carbone-silicium a été déterminée par métallographie et diffraction des rayons X à partir d'échantillons fondus à l'arc. Deux composés ternaires, de formule  $U_3C_3Si_2$  et  $U_{20}C_3Si_{16}$ , ont été mis en évidence. Le composé  $U_3Si_2$  forme avec le carbone des solutions solides du type interstitiel contenant jusqu'à 4 at. % de carbone. La teneur en silicium de ces solutions est légèrement variable, l'amplitude de ces variations étant de l'ordre de 0,9 at. % de silicium.

La seule donnée publiée à ce jour sur le système U-C-Si est une coupe isotherme à 1000°C (<sup>1</sup>).

Le diagramme correspondant présente certaines anomalies, notamment un domaine liquide s'étendant jusqu'à UC absolument inexplicable.

Nous nous proposons ici de donner la coupe isotherme du même diagramme à température ordinaire.

Les échantillons sont préparés par fusion à l'arc à partir d'uranium, de monocarbure d'uranium, de silicium et de carbure de silicium. L'électrode du four à arc est recouverte d'un embout terminal en graphite. Le creuset est en cuivre refroidi à l'eau, l'atmosphère du four est de l'argon purifié, sous une pression de 150 à 260 mm de mercure.

Les alliages, d'abord fondus sous forme de loupe, sont ensuite coulés en cylindres dans un creuset en cuivre pourvu d'une chemise en graphite, afin d'assurer une meilleure dispersion des phases.

La mise en équilibre est assurée par des traitements thermiques sous vide secondaire, à températures variables entre 750 et 1500°C, suivant la nature des phases en présence, et pendant des durées de 500 à 1000 h. Le maintien isotherme est suivi d'un refroidissement très lent dans le four.

Chaque échantillon est ensuite tronçonné en trois parties, dont l'une est analysée chimiquement, les deux autres servant à l'identification des phases par diffraction des rayons X et par métallographie.

L'ensemble des résultats est résumé par le diagramme de la figure 1. Ce diagramme met en évidence deux composés ternaires nouveaux. Ce sont à notre connaissance les premiers composés associant le carbone et le silicium à un élément métallique. Ils ont respectivement pour formule  $U_3S_3Ci_2$  et  $U_{20}C_3Si_{16}$ .

Le composé  $U_3C_3Si_2$  appartient au groupe de symétrie orthorhombique  $I/mmm$  (<sup>2</sup>).



L'analyse thermique montre qu'il se décompose vers  $1750^{\circ}\text{C}$ . L'examen des phases trempées depuis des températures supérieures à cette valeur semble indiquer qu'il s'agit d'un composé péritectique. Le composé de formule  $\text{U}_{20}\text{C}_3\text{Si}_{16}$  est hexagonal et la détermination de sa structure cristallographique est en cours d'achèvement. Il se décompose vers  $1600^{\circ}$  et semble être également de type péritectique.

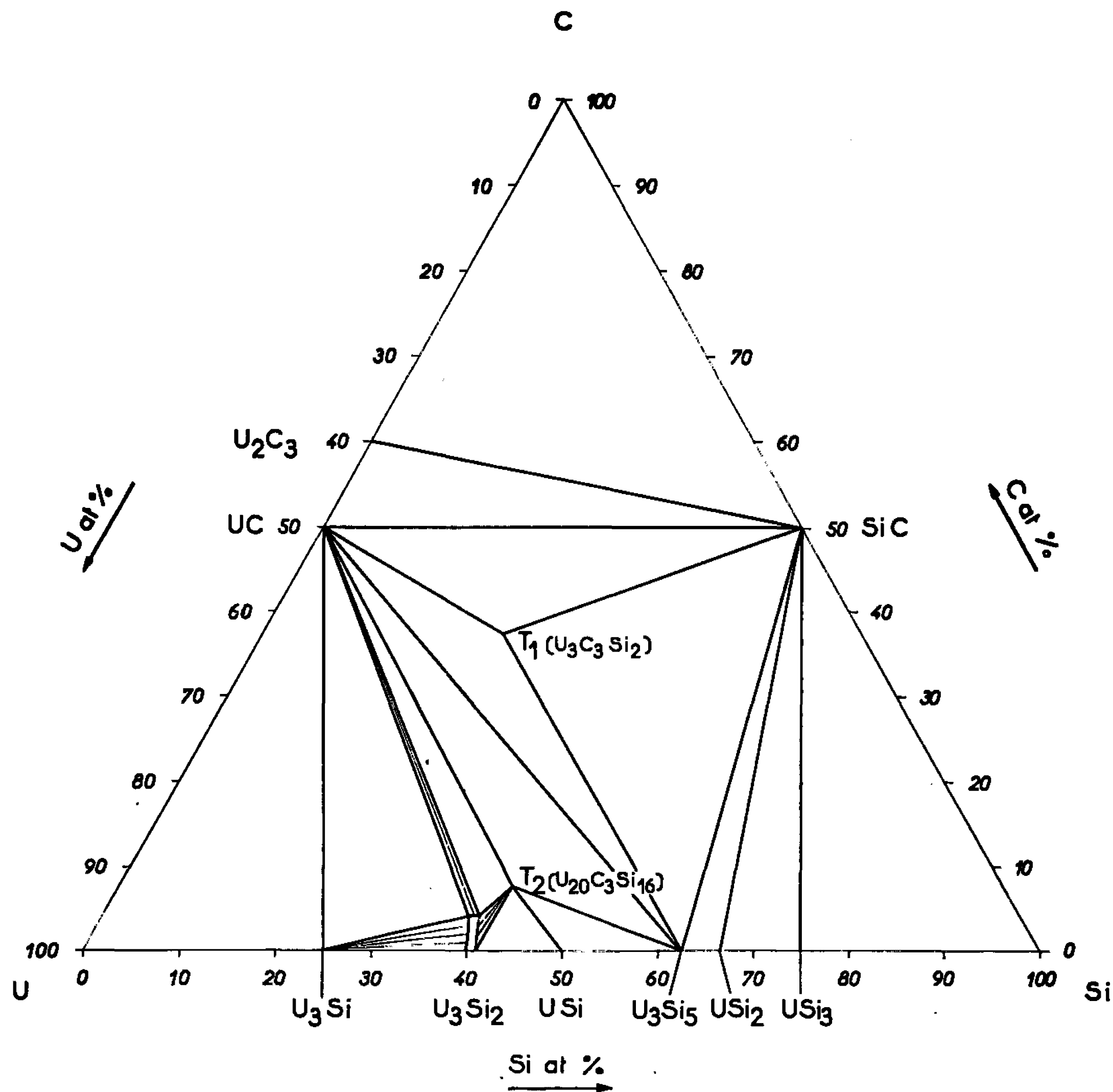


Fig. 1.

Le composé  $\text{U}_3\text{Si}_2$  présente un domaine d'existence assez important avec un maximum d'extension dans la direction du carbone, celui-ci se trouvant en insertion dans le réseau de  $\text{U}_3\text{Si}_2$  (<sup>3</sup>). La limite du domaine monophasé dans cette direction, déterminée par métallographie et étude du paramètre cristallin, est de l'ordre de 4 at. % de carbone. La teneur en silicium peut varier de son côté de 0,9 at. % environ.



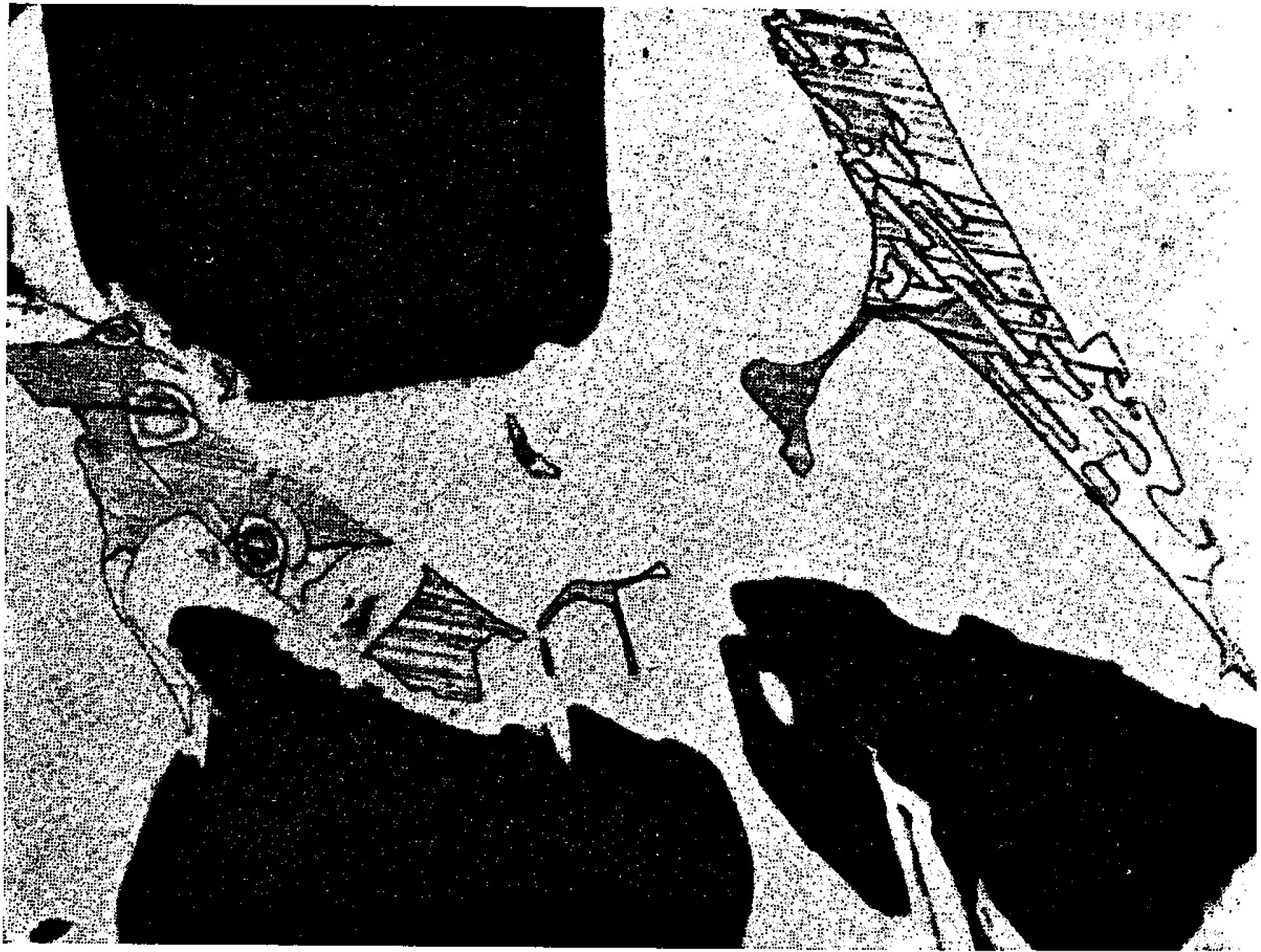


Fig. 2.

En noir, UC; en gris, U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>; en clair, U<sub>3</sub>C<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.

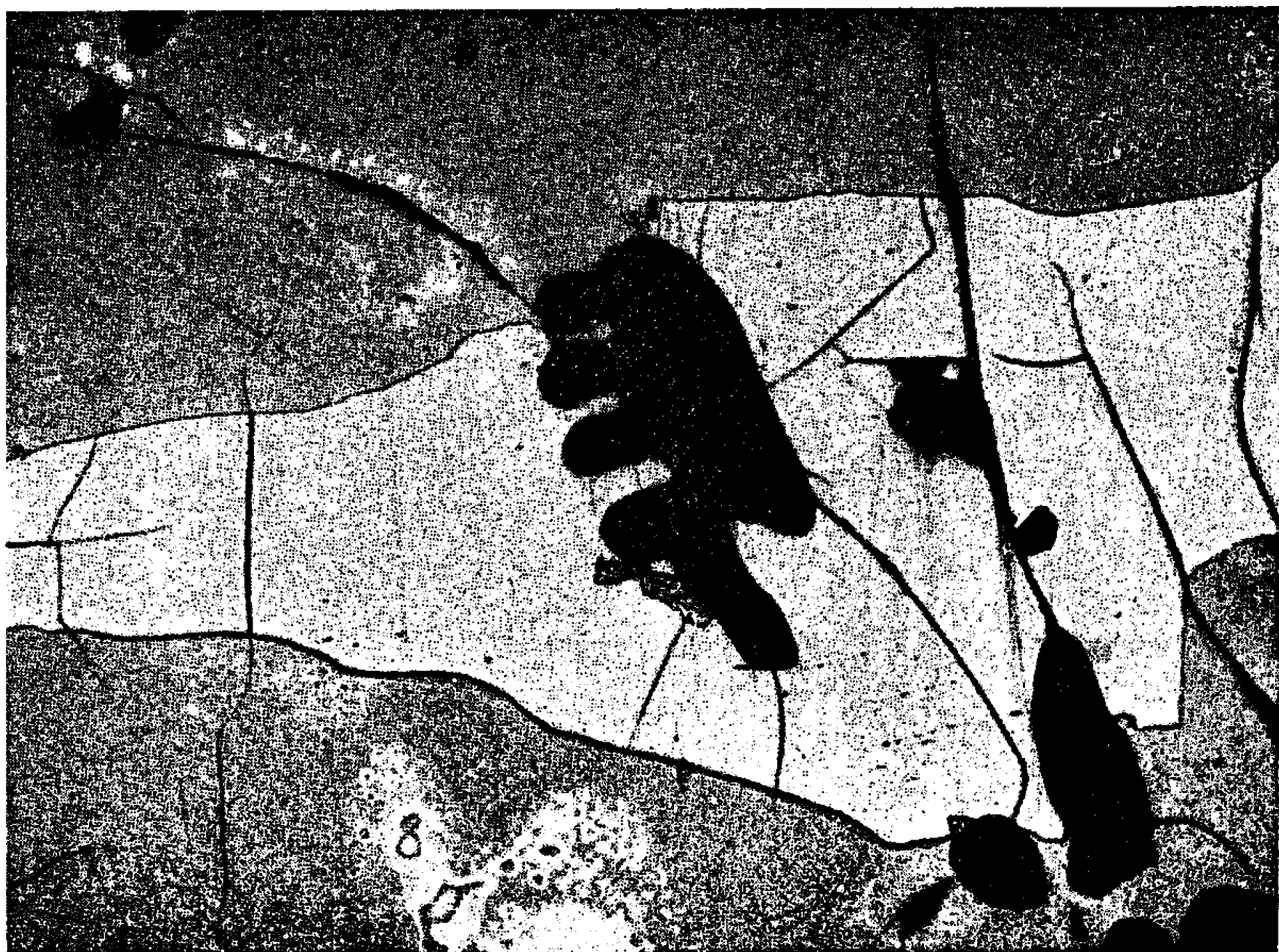


Fig. 3.

En noir, UC; en gris, U<sub>20</sub>C<sub>3</sub>Si<sub>16</sub>; en clair, U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.



Du fait de l'existence de ce domaine monophasé, existent aussi deux domaines diphasés assez importants :

1° le domaine  $U_3Si-U_3Si_2$ ;

2° le domaine  $U_3Si_2-U_{20}C_3Si_{16}$

et un troisième plus réduit :  $UC-U_3Si_2$ .

Les figures 2 et 3 montrent les aspects micrographiques de deux échantillons situés chacun dans un domaine triphasé.

Les domaines monophasés des autres composés uranium-silicium sont en cours d'étude.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) A. ROUGH et W. CHUBB, B. M. I. 1441, 1960.

(<sup>2</sup>) P. L. BLUM, P. GUINET et G. SILVESTRE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1911.

(<sup>3</sup>) P. GUINET, H. VAUGOYEAU, J. LAUGIER et P. L. BLUM, *J. Mat. Nucl.* (à paraître).

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble,  
B. P. n° 269, Grenoble, Isère.)



CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur la structure du phénol et des diméthyl-2.3, 2.5, 2.6 phénols.* Note (\*) de M<sup>me</sup> HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude structurale du phénol et des phénols substitués a été entreprise au Laboratoire de Recherches de Chimie systématique dans le but principal de mettre en évidence le mode d'association des molécules dans l'état solide. A l'heure actuelle, les diméthyl-2.5, 2.3, 2.6 phénols et le phénol lui-même ont fait l'objet d'investigations structurales poussées. Il n'est pas dans notre but de décrire ici ces structures qui ont donné ou donneront

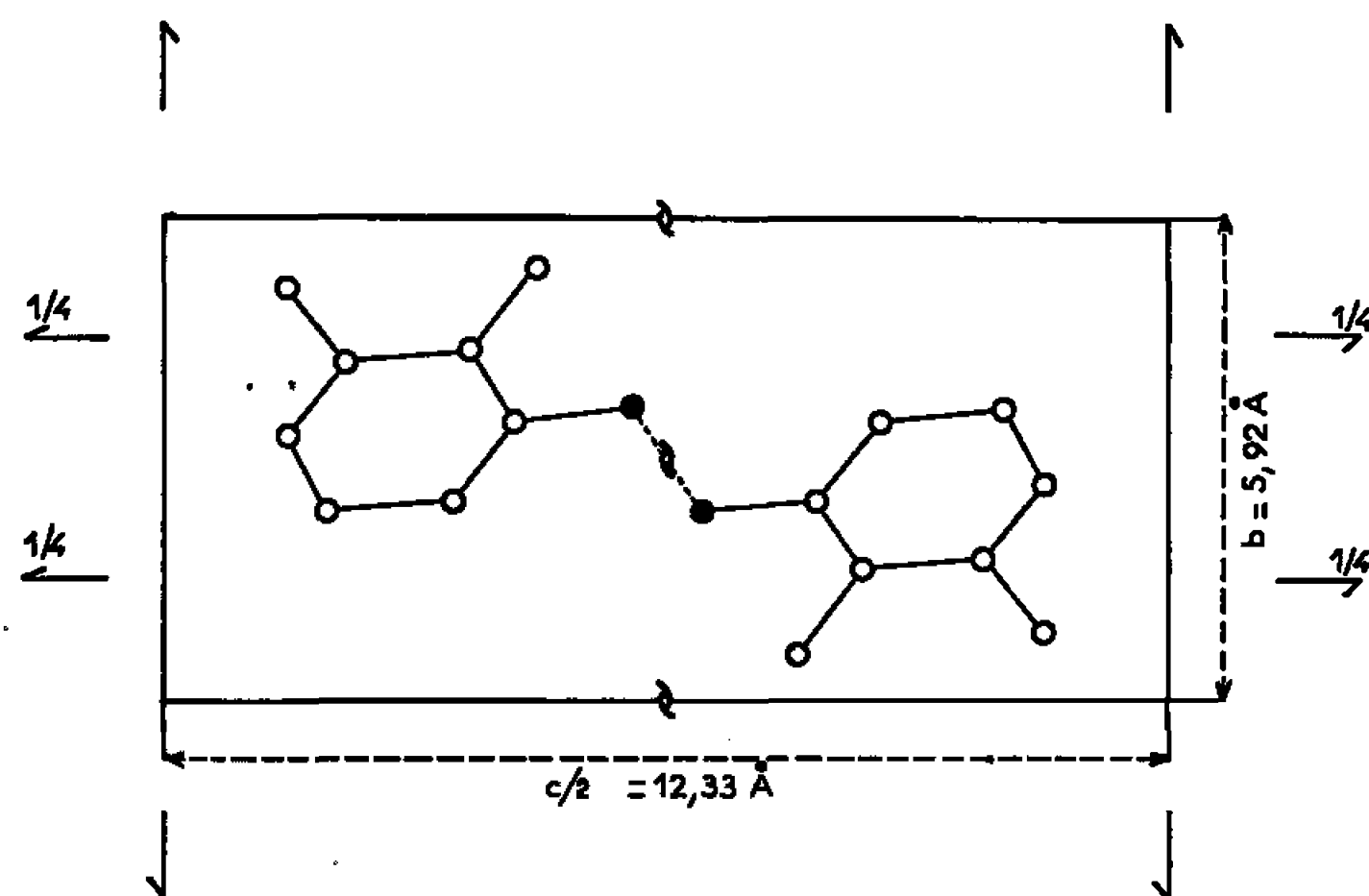


Fig. 1. — Structure du diméthyl-2.3 phénol vue parallèlement à l'axe  $\vec{a}$ . En pointillés sont indiquées les liaisons hydrogène qui s'établissent entre les atomes d'oxygène représentés par des cercles noirs.

prochainement lieu à des publications (<sup>1</sup>) mais plutôt de dégager leurs points communs dans l'optique qui a été définie plus haut. Rappelons brièvement les dimensions des mailles cristallines et le groupe spatial de chacune d'elles.

*Diméthyl-2.5 phénol :*

Groupe spatial monoclinique :  $C_2^2$ ,  $P 2_1$ .

$$\begin{aligned} a &= 5,94 \pm 0,02 \text{ \AA}, & b &= 4,91 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c &= 12,48 \pm 0,02 \text{ \AA}, & \beta &= 109^\circ 7' \pm 0^\circ 5'. \end{aligned}$$

Nombre de molécules par maille :  $N = 2$

*Diméthyl-2.3 phénol :*

Groupe spatial orthorhombique :  $D_2^4$ ,  $P 2_1 2_1 2_1$ .

$$\begin{aligned} a &= 4,81 \pm 0,02 \text{ \AA}, & b &= 5,92 \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ c &= 24,65 \pm 0,04 \text{ \AA}, & N &= 4. \end{aligned}$$



*Diméthyl-2.6 phénol :*Groupe spatial monoclinique :  $C_{2h}^3, P 2_1/c$ .

$$a = 10,16 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad b = 4,49 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$c = 15,53 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad \beta = 92^\circ 2' \pm 0^\circ 5'.$$

$$N = 4.$$

*Phénol :*Groupe spatial monoclinique :  $P2_1, C_2^2$ .

$$a = 6,02 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad b = 9,04 \pm 0,03 \text{ \AA},$$

$$c = 15,18 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad \beta = 90^\circ.$$

(Maille pseudo-orthorhombique.)

Pour les trois premiers composés, la recherche des structures a été menée de façon analogue : étude de la projection de la fonction de Patterson effectuée parallèlement au plus court paramètre de la maille. On a pu en

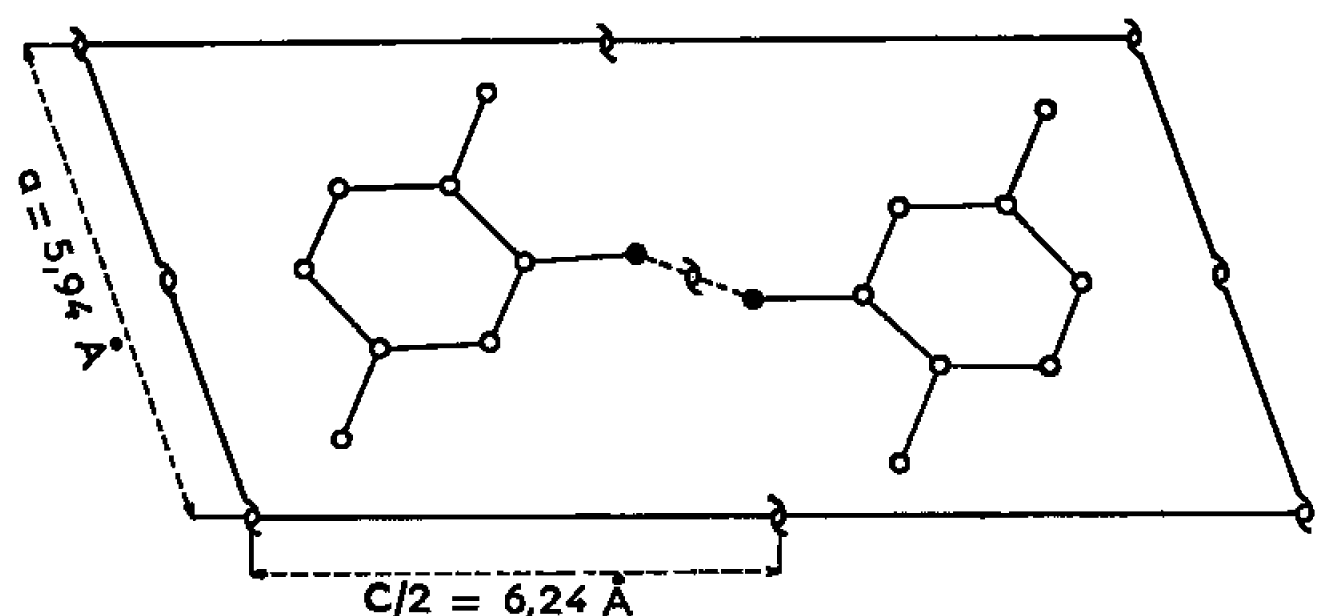


Fig. 2. — Structure du diméthyl-2.5 phénol  
vue parallèlement à l'axe  $\vec{b}$ .

déduire à la fois l'orientation des molécules et la position du centre des noyaux benzéniques. En second lieu, l'orientation des plans moléculaires a été déduite de la connaissance de deux des trois coordonnées des atomes et des longueurs théoriques des liaisons. Les hypothèses émises pour la troisième coordonnée ont été éprouvées, soit sur une deuxième projection (diméthyl-2.5 phénol), soit par le calcul de projections généralisées (diméthyl-2.3 et 2.6 phénols). En ce qui concerne le phénol, nous avons repris l'interprétation de la projection  $yOz$  proposée par M. von Stackelberg et coll. <sup>(2)</sup>. Une étude par projections généralisées nous a permis d'obtenir la coordonnée  $x$  des atomes. Les structures des diméthyl-2.5 et 2.3 phénols ainsi que celle du phénol ont fait l'objet d'un affinement tridimensionnel.

Les figures 1, 2, 3 et 4 donnent la projection de chacune des structures effectuée parallèlement au paramètre le plus court respectivement pour les diméthyl-2.3, 2.5, 2.6 phénols et pour le phénol. Pour les trois premiers composés, les ponts hydrogène s'établissent entre molécules qui se déduisent les unes des autres par opération d'axe binaire hélicoïdal. Les distances entre les atomes d'oxygène sont comprises entre 2,81 et 2,84 Å. Les molécules forment donc de véritables chaînes dont le maillon est constitué



par deux molécules. Les liaisons hydrogène assurent une forte cohésion parallèlement au plus court paramètre cristallin.

A l'intérieur de la maille du phénol, l'association par ponts hydrogène s'établit entre trois molécules symétriquement indépendantes notées A,

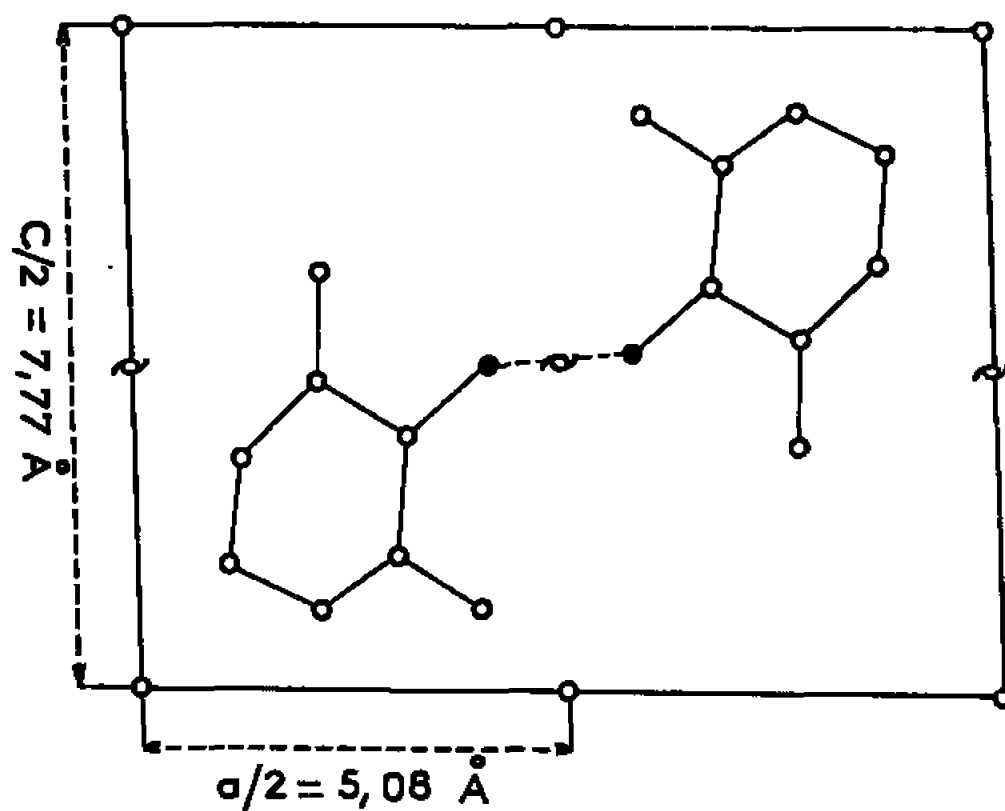


Fig. 3. — Structure du diméthyl-2.6 phénol  
vue parallèlement à l'axe  $\vec{b}$ .

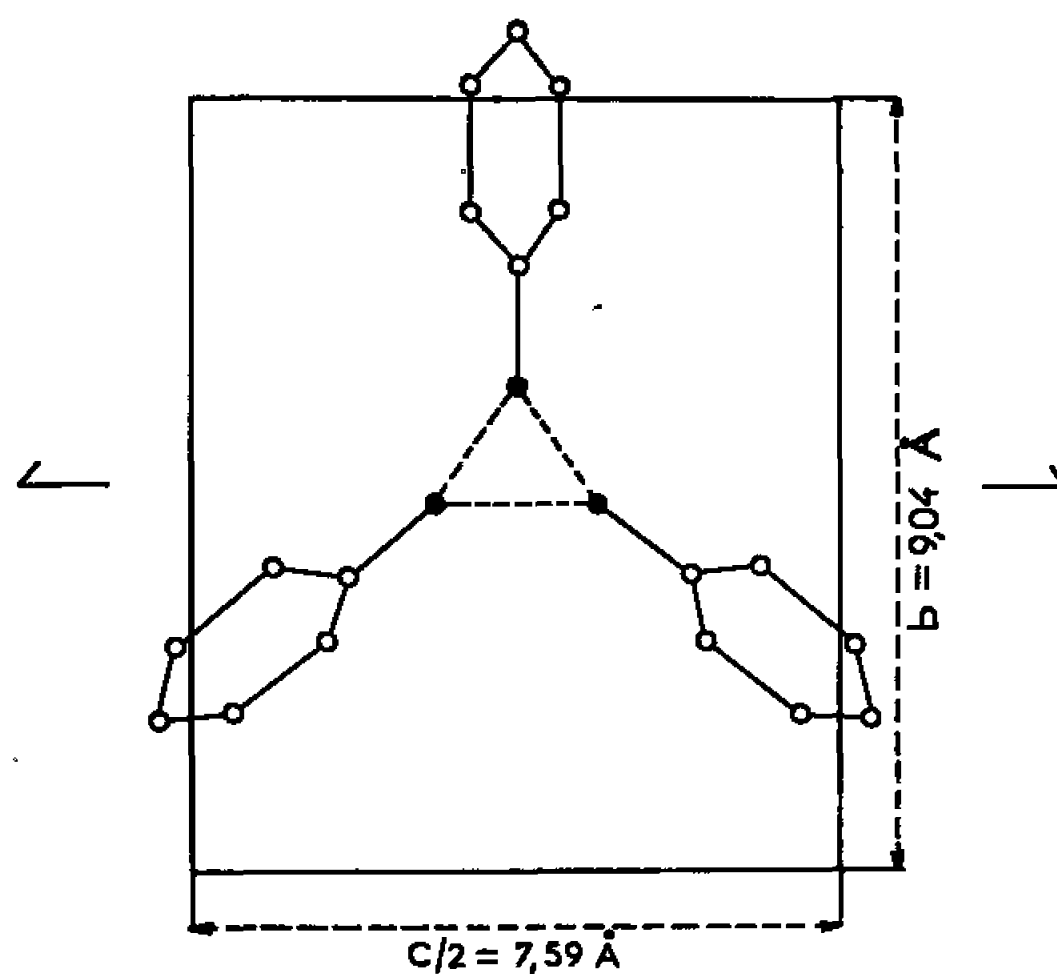


Fig. 4. — Structure du phénol vue parallèlement à l'axe  $\vec{a}$ .

B et C sur la figure 4. Entre les coordonnées  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  des centres des noyaux benzéniques il existe les différences

$$x_B - x_A = 2,04 \text{ \AA}, \quad x_C - x_B = 1,95 \text{ \AA}$$

qui sont voisines de  $a/3 = 2,01 \text{ \AA}$ . On peut donc dire que les molécules A, B et C se déduisent les unes des autres par opération de pseudo-axe ternaire hélicoïdal. Les distances entre atomes d'oxygène, égales à 2,59 et 2,70 Å, sont plus courtes que celles qui existent dans les structures des xylénols. Elles sont néanmoins caractéristiques de liaisons hydrogène longues. Dans les cristaux de phénol, il y a donc également formation de chaînes



de molécules parallèles à l'axe  $\vec{a}$  qui correspond à la plus courte périodicité. Mais le maillon de la chaîne est ici constitué par trois molécules.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) H. GILLIER-PANDRAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1965, p. 3267.

(<sup>2</sup>) C. SCHERINGER, O. J. WEHRMAIN et M. VON STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 64, n° 3, 1960, p. 381.

(Laboratoire de Recherches de Chimie systématique,  
École Normale Supérieure,  
24, rue Lhomond, Paris, 5<sup>e</sup>.)



CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique du dioxotétrafluoromolybdate de potassium à une molécule d'eau*,  $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$ . Note (\*) de MM. DANIEL GRANDJEAN et RAYMOND WEISS, présentée par M. Jean Wyart.

Le dioxotétrafluoromolybdate de potassium à une molécule d'eau cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P 2_1/c$ . La structure cristalline a été déterminée par analogie avec celle de l'oxoperoxotétrafluoromolybdate de potassium à une molécule d'eau,  $K_2MoO_3F_4 \cdot H_2O$ . Elle a été affinée selon une méthode de moindres carrés, avec facteurs d'agitation thermique isotrope.

Les données cristallographiques de l'oxoperoxotétrafluoromolybdate à une molécule d'eau,  $K_2MoO_3F_4 \cdot H_2O$  sont <sup>(1)</sup> :

— système monoclinique :

$$\begin{aligned} a &= 6,214 \pm 0,005 \text{ \AA}, & b &= 6,192 \pm 0,005 \text{ \AA}, \\ c &= 18,079 \pm 0,01 \text{ \AA} & \beta &= 96^\circ 16' \pm 7' \\ & & (\lambda_{CuK\alpha} &= 1,5418 \text{ \AA}); \end{aligned}$$

— nombre de motifs par maille : 4;

— groupe d'espace  $P 2_1/c$ .

Les intensités diffractées par un cristal de forme parallélépipédique, de dimensions  $0,7 \times 0,4 \times 0,05$  mm, ont été enregistrées à l'aide d'un réti-  
graphe muni d'un dispositif intégrateur. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption. Les facteurs d'absorption ont été calculés sur ordinateur C. D. C. 3600 à l'aide du programme « Absorba » <sup>(2)</sup>.

La structure cristalline de  $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$  a été déterminée par analogie avec celle du percomposé correspondant  $K_2MoO_3F_4 \cdot H_2O$  <sup>(3)</sup>. En effet, ce composé cristallise dans le même groupe d'espace, et avec des paramètres très voisins de ceux de  $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$ .

En première hypothèse, nous avons utilisé pour coordonnées atomiques du composé  $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$ , les coordonnées trouvées pour le percomposé  $K_2MoO_3F_4 \cdot H_2O$  <sup>(3)</sup>, en enlevant celles d'un atome d'oxygène du groupement peroxyde. La faible valeur du facteur résiduel

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,27,$$

obtenu pour l'ensemble des réflexions, a montré qu'il existe une parenté entre les structures des deux composés.

Les valeurs des coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope obtenues après affinement selon une méthode de moindres carrés, réalisé sur ordinateur C. D. C. 3600 à l'aide du programme « Raffieris » <sup>(4)</sup> sont indiquées dans le tableau I. Le facteur résiduel R correspondant, portant sur 432 réflexions indépendantes est égal à 0,134.



TABLEAU I.

	x.	y.	z.	B.
Mo.....	0,213 1	0,161 1	0,132 3	2,0
K <sub>1</sub> .....	0,309 9	0,157 2	0,401 1	3,5
K <sub>2</sub> .....	0,757 0	0,151 6	0,250 5	4,2
F <sub>1</sub> .....	0,221 6	0,180 6	0,243 1	4,3
F <sub>2</sub> .....	0,448 7	0,363 2	0,155 7	4,7
F <sub>3</sub> .....	0,433 0	—0,057 0	0,153 9	5,0
F <sub>4</sub> .....	0,012 4	0,401 8	0,133 8	5,0
O <sub>1</sub> .....	0,214 7	0,163 6	0,039 0	5,0
O <sub>2</sub> .....	0,001 9	—0,022 1	0,131 7	4,8
(H <sub>2</sub> O).....	0,715 1	0,176 4	0,491 0	6,0

La comparaison des distances molybdène-ligands a permis de différencier les atomes d'oxygène et de fluor. Le molybdène est entouré de trois atomes de fluor situés à des distances pratiquement équivalentes : 1,93, 1,92 et 1,94 Å, d'un atome de fluor à 2,00 Å et de deux atomes d'oxygène à des distances pratiquement équivalentes de 1,69 et 1,73 Å.

Les molécules d'eau sont situées dans des plans parallèles au plan (001), entre deux groupements  $(\text{MoO}_2\text{F}_4)^{-}$ ; elles sont liées aux atomes d'oxygène et de fluor, les distances interatomiques correspondantes étant de 3,10 et 3,04 Å. Ces positions des molécules d'eau rendent compte du plan de clivage parallèle au plan (001) observé sur les cristaux.

Le calcul des déviations standard, ainsi que la comparaison des structures cristallines des trois composés  $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{MoOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est en cours.

(\*) Séance du 20 juin 1966.

(<sup>1</sup>) R. WEISS, D. GRANDJEAN et B. METZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3969.

(<sup>2</sup>) D. GRANDJEAN et R. STROSSER (à paraître).

(<sup>3</sup>) D. GRANDJEAN et R. WEISS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 448.

(<sup>4</sup>) D. GRANDJEAN et R. STROSSER, Notice interne à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

(Laboratoire de Chimie structurale, Institut de Chimie,  
1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)



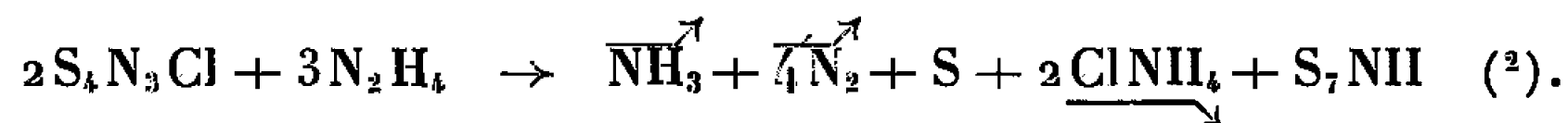
CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Détermination de la structure moléculaire de la cyclopentathiotriimine  $S_5N_3H_3$ , par radiocristallographie.* Note (\*) de MM. HENRI GARCÍA-FERNÁNDEZ et CLAUDE RÉRAT, présentée par M. Paul Pascal.

Les cristaux de  $S_5N_3H_3$  qui ont été étudiés appartiennent au groupe de symétrie n° 62 : Pn ma <sup>(1)</sup>. La maille cristalline a pour paramètres :

$$a = 7,86 + 0,04 \text{ \AA}; \quad b = 12,50 + 0,05 \text{ \AA}; \quad c = 7,05 + 0,04 \text{ \AA};$$

elle contient 4 molécules. La structure a été déterminée à partir de clichés intégrés de Weissenberg des strates équatoriales  $h k 0$  et  $0 k l$ . Cette étude confirme, pour la molécule  $S_5N_3H_3$ , une structure cyclique ondulée avec les groupes NH en position 1, 3, 5. Les calculs ont été effectués à l'aide des ordinateurs CAB 500 et Pallas du Centre de calcul du C. N. R. S., à Bellevue (Hauts-de-Seine).

La réaction entre le sel de E. Demarcay  $S_4N_3Cl$  et l'hydrazine  $N_2H_4$  donne lieu, avec un bon rendement, à la formation de cycloheptathioïmide  $S_7NH$  <sup>(2)</sup> d'après l'équation :



Des quantités plus faibles des deux composés homologues :  $S_6N_2H_2$ , ou cyclohexathiodiimine, et  $S_5N_3H_3$ , ou cyclopentathiotriimine se forment en même temps. Ce dernier est caractérisé par une bande d'absorption infrarouge NS placée à  $823 \text{ cm}^{-1}$ ; il a été isolé à partir du résidu insoluble formé lors du traitement du  $S_7NH$  brut par le sulfure de carbone; il est extrait de ce résidu par de l'acétone anhydre et purifié ensuite par cristallisations répétées dans le benzène pur; on fait évaporer lentement dans ce même solvant et l'on obtient alors des cristaux bien formés, en losanges, appartenant au système orthorhombique.

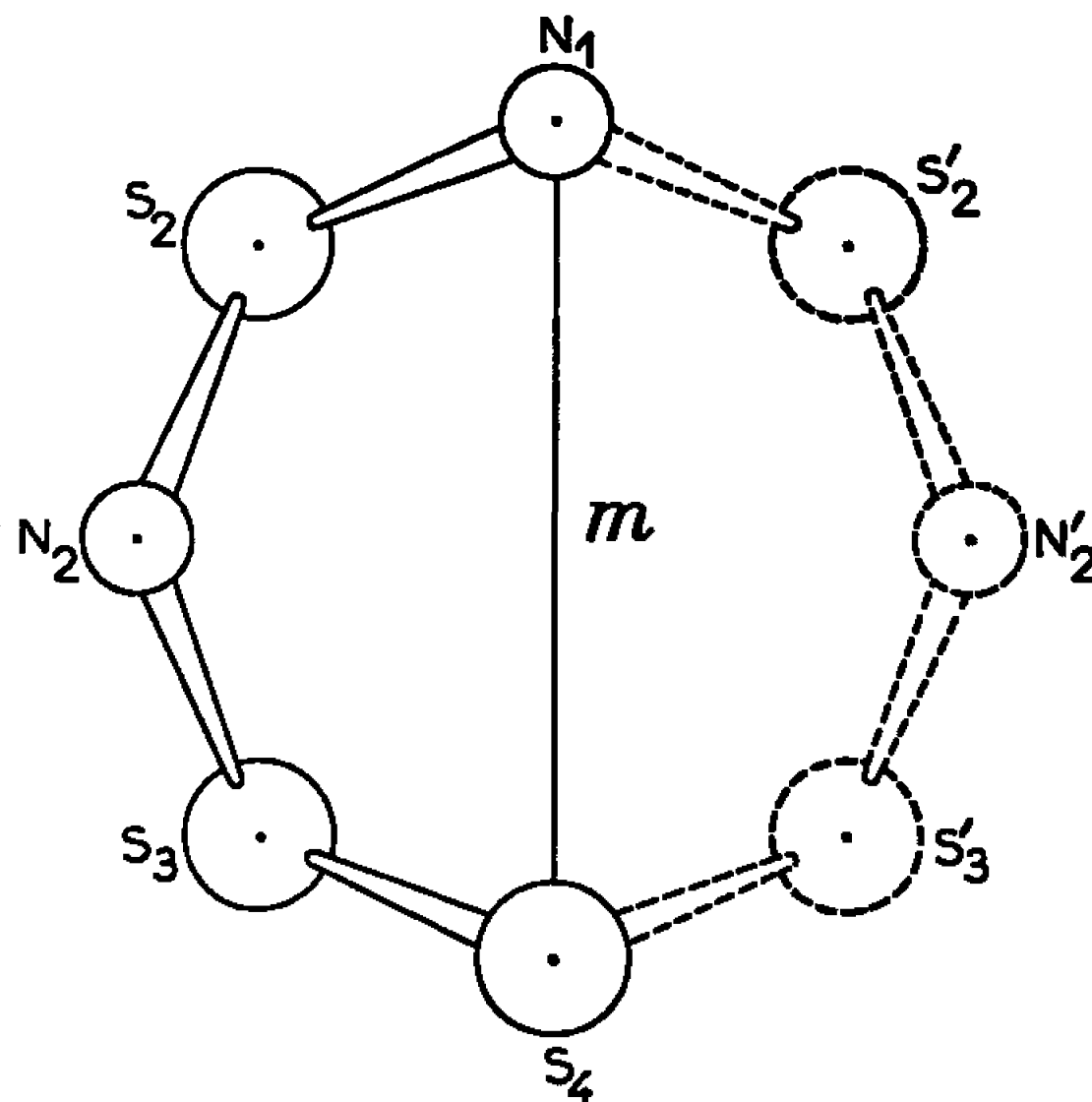
Leur point de fusion est de  $123$  à  $124^\circ\text{C}$ . Ces cristaux, normalement incolores prennent une teinte rougeâtre après une exposition prolongée à la lumière solaire. A  $140^\circ\text{C}$ , ils se décomposent en dégageant de l'ammoniac, et ils déposent du soufre et des sulfures d'azote.

L'étude du spectre infrarouge de  $S_5N_3H_3$  a permis de prévoir qu'il s'agissait de l'isomère 1, 3, 5, l'un des deux isomères théoriquement possibles de ce composé <sup>(3)</sup>.

Le  $S_5N_3H_3$  possède une réactivité chimique comparable à celle des trois autres termes connus de la série; il est particulièrement sensible à l'action des lessives alcalines même diluées qui l'hydrolysent; l'azote se dégage totalement sous forme de  $NH_3$ . L'hydrogène actif des groupes NH est facilement remplaçable par des radicaux organiques.



Pour déterminer la structure moléculaire de  $S_5N_3H_3$ , nous l'avons considérée comme cyclique et analogue à celles déjà connues de la série ( $S_4N_4H_4$ ,  $S_6N_2H_2$  et  $S_7NH$ ). Nous avons en outre supposé que les 4 molécules de la maille élémentaire possédaient un plan de symétrie  $m$  (*figure*). Ce miroir contient l'un des atomes d'azote et l'un des atomes de soufre. Les coordonnées des atomes sont dans ces conditions proches de celles de  $S_7NH$  si l'on remplace dans celui-ci l'atome de soufre en position 3' par un atome d'azote  $N_2$ .



L'étude des clichés intégrés de Weissenberg des strates  $hk0$  et  $0kl$ , en utilisant la méthode de films superposés (jusqu'à 9 pour chaque strate), permet le calcul des facteurs de structures observés  $F_o$  qui est en accord avec les facteurs de structure calculés  $F_c$  à partir de l'hypothèse ci-dessus. Les positions atomiques obtenues après affinement par la méthode des moindres carrés sont données dans le tableau I.

$S_5N_3H_3$  : Coordonnées atomiques.

	Projection $hk0$ .		Projection $0kl$ .	
	$x.$	$y.$	$y.$	$z.$
$N_1$ .....	0,320	0,250	0,250	0,182
$S_1$ .....	0,144	0,120	0,133	0,250
$N_2$ .....	0,230	0,077	0,081	0,495
$S_3$ .....	0,032	0,136	0,127	0,669
$S_4$ .....	0,134	0,250	0,250	0,809

Les calculs ont confirmé la forme cyclique ondulée de la molécule de  $S_5N_3H_3$  avec les trois groupes NH en position 1, 3, 5 comme prévu.

Ces calculs ont été effectués à l'aide des ordinateurs CAB 500 et Pallas du Centre de calcul du C. N. R. S., à Bellevue.



Les facteurs résiduels actuels sont  $R_{hko} = 0,21$  et  $R_{0kl} = 0,20$ .

Des calculs sont poursuivis dans le but d'affiner la structure au moyen des réflexions observées dans tout l'espace réciproque.

(\*) Séance du 20 juin 1966.

(<sup>1</sup>) *International Tables for X-Ray Crystallography*. I, The Kynoch Press, Birmingham, 1965.

(<sup>2</sup>) H. GARCIA, Brevet français du C. N. R. S., n° 906.509, 1962 et P. V. n° 962, 1965.

(<sup>3</sup>) H. GARCÍA-FERNÁNDEZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6107.

(Laboratoire de Cristallographie du C. N. R. S.  
et Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Section de Chimie  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des sulfures et oxysulfures d'uranium et de potassium.* Note (\*) de MM. JEAN PADIOU, JACQUES LUCAS et JACQUES PRIGENT, présentée par M. Georges Chaudron.

Le gaz  $\text{CS}_2$  réagit avec le diuranate de potassium; on obtient successivement  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_5$ , puis le thiouranite de potassium  $\text{KUS}_2$ . Traité sous hydrogène  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_5$  conduit aux oxysulfures  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_3$ , puis  $\text{KUOS}$ .

L'action du sulfure de carbone sur le diuranate de potassium  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  a été étudiée par thermogravimétrie et par l'analyse des gaz de réaction; elle conduit à la préparation des premiers sulfures et oxysulfures doubles de la chimie de l'uranium.

*a. Étude thermogravimétrique.* — Le thermogramme (*figure*) présente deux paliers correspondants aux composés  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_5$  et  $\text{KUS}_2$  qui ont été préparés de la façon suivante :

—  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_5$  est obtenu par action prolongée à  $400^\circ\text{C}$  sur  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  de gaz  $\text{CS}_2$  entraîné par de l'azote; la réaction est terminée en 48 h environ. L'oxysulfure d'uranium et de potassium est une poudre noire, hygroscopique et très oxydable; il possède le même spectre X que celui de UOS.

L'analyse chimique donne les rapports

$$\frac{\text{S}}{\text{U}} = 2,51, \quad \frac{\text{U}}{\text{K}} = 1,03.$$

Variation de poids au cours de la réaction :

$$\Delta p_{\text{exp}} = 12,6 \%; \quad \Delta p_{\text{th}} = 12 \%.$$

—  $\text{KUS}_2$  provient de la sulfuration-réduction de  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_5$  par  $\text{CS}_2$ ; le palier caractéristique de  $\text{KUS}_2$  débute à  $600^\circ\text{C}$ , température à laquelle le produit est liquide. Il est préférable, pour l'obtenir pur, de traiter le diuranate par  $\text{CS}_2$  à  $520^\circ\text{C}$  pendant 48 h. Le thiouranite est gris noir, oxydable et hygroscopique. Son spectre X est identique à celui de l'oxysulfure UOS (<sup>1</sup>) qui a une structure quadratique avec  $a = 3,835$ ,  $c = 6,658$  et une densité expérimentale de 9,53 correspondant à 2 UOS par maille ( $d$  théorique = 9,644). La densité mesurée de  $\text{KUS}_2$  est de  $5,50 \pm 0,05$ , valeur voisine de la densité théorique  $d = 5,55$  calculée en admettant que la maille quadratique contienne 1  $\text{KUS}_2$ .

L'analyse chimique donne les rapports

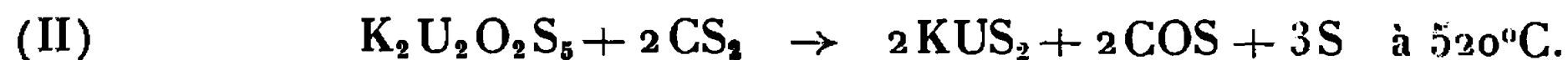
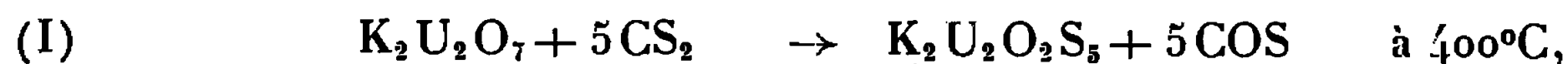
$$\frac{\text{S}}{\text{U}} = 1,98, \quad \frac{\text{U}}{\text{K}} = 1,02.$$

Variation de poids au cours de réaction :

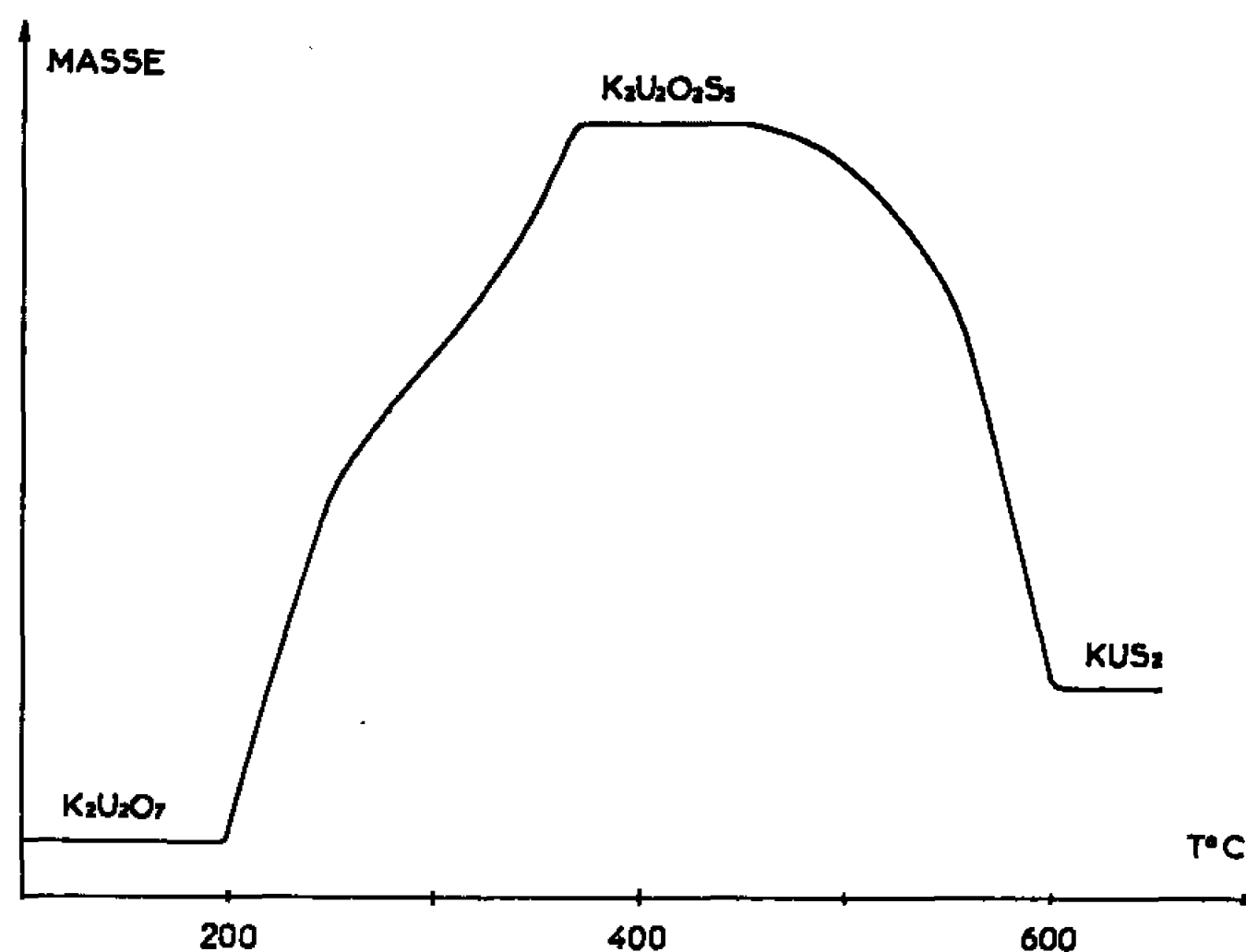
$$\Delta p_{\text{exp}} = 2,80 \%; \quad \Delta p_{\text{th}} = 2,40 \%$$



*b. Mécanisme des réactions.* — L'analyse par spectrophotométrie infrarouge nous a permis de caractériser les gaz produits au cours des réactions. Dans tous les cas il se forme les gaz  $\text{CO}_2$  et  $\text{COS}$ , en équilibre avec les vapeurs de  $\text{CS}_2$  en excès. Nous proposons le mécanisme suivant :



A ces températures,  $\text{COS}$  formé se dissocie partiellement en  $\text{CS}_2$  et  $\text{CO}_2$  (<sup>2</sup>). Nous observons lors de la réaction (I) un léger départ de soufre et la présence dans le spectre infrarouge de la bande du monoxyde de carbone; nous pensons que  $\text{COS}$  est partiellement détruit à cette température en  $\text{CO}$  et  $\text{S}$ .



*c. Étude de l'oxysulfure  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_3$ .* — L'étude magnétique de  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_5$  montre que ce composé est paramagnétique (<sup>3</sup>) et que l'uranium y est au degré d'oxydation 4, ce qui tend à prouver que ce composé est un polysulfure. En effet, chauffé à  $450^\circ\text{C}$  sous vide ou  $550^\circ\text{C}$  sous courant d'azote, il perd du soufre pour conduire à l'oxysulfure  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_3$  qu'on peut encore écrire  $\text{K}_2\text{S}, 2\text{UOS}$ . Dans ce dernier composé l'uranium est encore au degré d'oxydation 4 comme le montrent les mesures magnétiques. Ce composé est obtenu avec une grande pureté en traitant  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_5$  par l'hydrogène à  $280^\circ\text{C}$ ; les deux soufres du polysulfure sont éliminés sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$ .

L'oxysulfure  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_2\text{S}_3$  est brun noir, possède le même spectre X que  $\text{UOS}$  et est lui-même réduit par l'hydrogène à plus haute température avec formation de  $\text{H}_2\text{S}$ , pour conduire au composé  $\text{KUOS}$ . Les réactions peuvent s'écrire :





L'oxysulfure d'uranium et de potassium KUOS est un solide brun hygroscopique et oxydable.

L'analyse chimique donne les rapports

$$\frac{S}{U} = 0,98, \quad \frac{U}{K} = 1,04.$$

Variation de poids au cours de la réaction :

$$\Delta p_{\text{exp}} = 2,80 \% ; \quad \Delta p_{\text{th}} = 2,40 \%$$

Son spectre X est original; nous donnons ci-dessous les principales raies avec leurs intensités relatives.

$d (\text{\AA})$ .	I.	$d (\text{\AA})$ .	I.
9,30.....	4	1,362.....	7
6,34.....	7	1,304.....	4
3,166.....	100	1,251.....	12
2,722.....	50	1,221.....	10
1,926.....	50	1,112.....	12
1,644.....	45	1,049.....	10
1,578.....	8		

*d. Partie expérimentale.* — Le diuranate de départ particulièrement réactif est obtenu par précipitation d'une solution de nitrate d'uranyle par la potasse diluée.

Les composés obtenus étant très oxydables, toutes les manipulations ont été effectuées à l'abri de l'air dans une boîte à gants, sous azote préalablement desséché.

Le soufre est dosé à l'état de sulfate après attaque du produit par fusion alcaline oxydante en tube scellé chauffé vers 500°C.

Le potassium est dosé sous forme de  $K_2SO_4$  après attaque du produit par  $H_2SO_4$  concentré et élimination des ions  $UO_2^{++}$  sous forme de peroxyde.

L'analyse des gaz est réalisée après piégeage puis détente des gaz dans une cellule en verre à fenêtres de  $AgCl$  ou  $CaF_2$ . Le domaine d'étude s'étend de 0,8 à 15  $\mu$ .

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) M. PICON et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.

(<sup>2</sup>) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, V, 1932, p. 241.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966 (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale B,  
Faculté des Sciences, Rennes, Ille-et-Vilaine.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système  $K_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ .*

Note (\*) de M. CHRISTIAN AVINENS, présentée par M. Georges Champetier.

Analyse chimique et examen diffractométrique des phases solides en équilibre avec des solutions ternaires du système  $K_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ , ou déposées par évaporation isotherme de ces solutions, confirment l'existence du sel anhydre  $K_3H_3(SO_4)_4$ . Le sulfate  $K_8H_6(SO_4)_7$  signalé par la bibliographie n'a pas pu être obtenu.

Si l'on considère l'ensemble des études de solubilité effectuées dans le système ternaire  $K_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ , on y trouve mention, en plus des sulfates « acides »  $K_3H(SO_4)_2$ ,  $KHSO_4$  et  $KH_3(SO_4)_2$  qui ne sont pas contestés, de deux autres sulfates :  $K_2SO_4$ ,  $3KHSO_4$  ou  $K_3H_3(SO_4)_4$  et  $K_2SO_4$ ,  $6KHSO_4$  ou  $K_8H_6(SO_4)_7$ . Les résultats concernant ces derniers sont contradictoires, sans doute à cause de l'imprécision de la méthode des restes, seule méthode d'ailleurs utilisée pour mettre en évidence leur formation [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)]. En effet, les domaines de cristallisation, attribués à ces sels à solubilité non congruente sont étroits et la viscosité des solutions mères est élevée.

Par réaction dans l'état solide entre  $K_2SO_4$  et  $KHSO_4$ , nous avons pu préparer, puis caractériser par leurs diagrammes Debye-Scherrer, les deux sulfates  $K_3H(SO_4)_2$  et  $K_3H_3(SO_4)_4$  (<sup>3</sup>). Il est dès lors possible de reconnaître la présence de ces phases à l'aide des rayons X. Nous avons donc effectué deux séries de déterminations dans le système  $K_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ , d'une part sur des solides en équilibre avec les solutions saturées qui leur correspondent, d'autre part sur des solides obtenus par évaporation isotherme d'ensembles ternaires de composition connue.

A. *Équilibres de solubilité.* — La figure schématise l'isotherme 25°C établie par d'Ans (<sup>4</sup>). Nous confirmons les résultats de cet auteur en ce qui concerne les courbes de saturation. L'examen aux rayons X des solides en équilibre avec différentes solutions correspondant à la région litigieuse du diagramme permet les conclusions qui suivent :

1° Le solide en équilibre avec les solutions relatives à la ligne de saturation CD possède le diagramme Debye-Scherrer que nous avons attribué au sel  $K_3H_3(SO_4)_4$ .

2° Ce dernier coexiste soit avec le sulfate  $K_3H(SO_4)_2$  (solution C) soit avec le sulfate  $KHSO_4$  (solution D).

3° De part et d'autre de CD, les phases solides stables sont respectivement  $K_3H(SO_4)_2$  et  $KHSO_4$ .

4° L'analyse chimique d'un seul des restes examinés a révélé une composition voisine de celle qui correspondrait au sulfate  $K_8H_6(SO_4)_7$  :

	Trouvé %.	Calculé %.
$H_2SO_4$ .....	30,42	29,7
$K_2SO_4$ .....	69,15	70,3



Mais l'examen aux rayons X montre qu'il s'agit d'un mélange  $\text{KHSO}_4 + \text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ .

A 20, comme à 25°C nous avons trouvé la succession suivante des phases solides, lorsque la teneur en acide des solutions croît :  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$ .

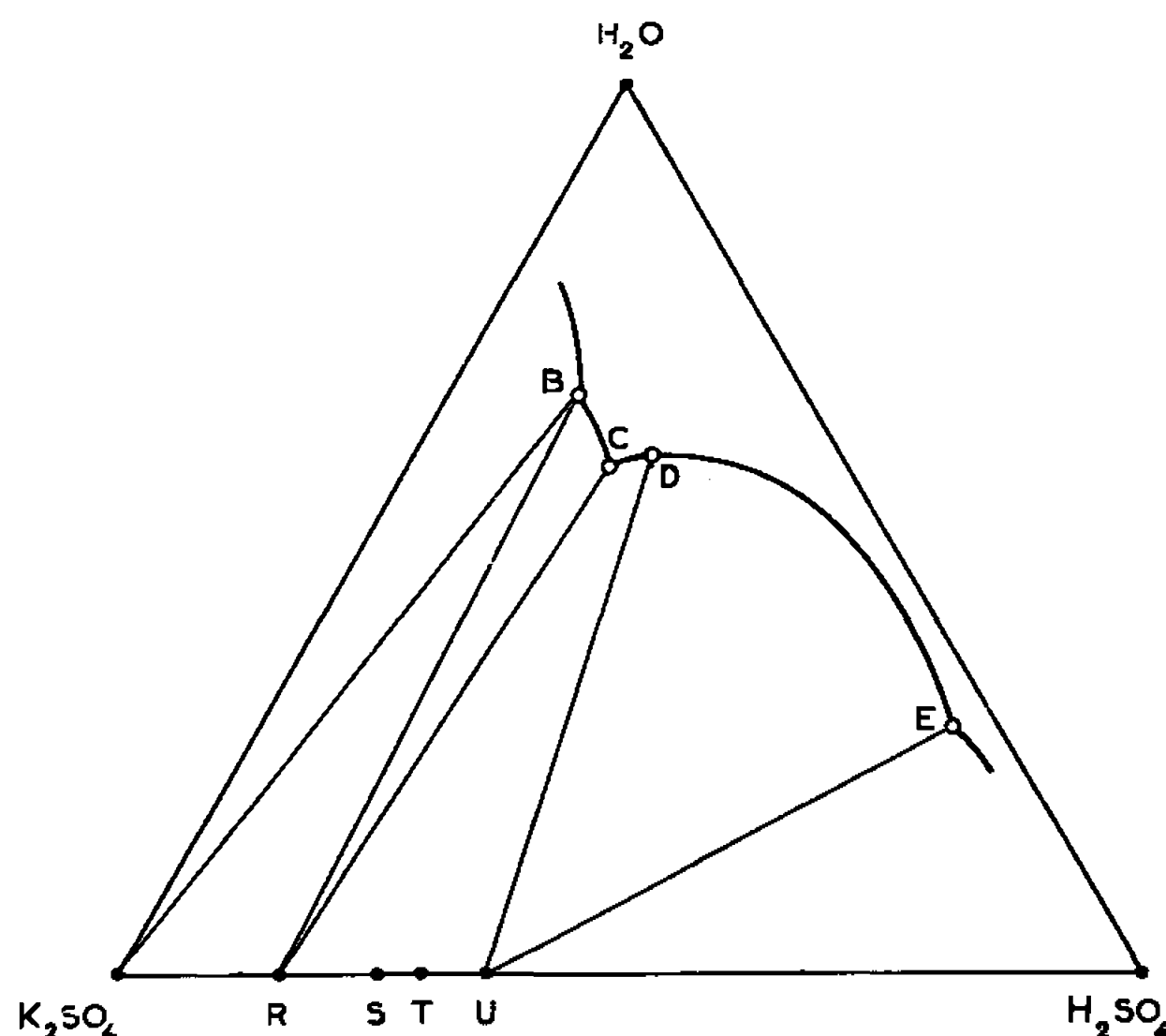


Fig. A.

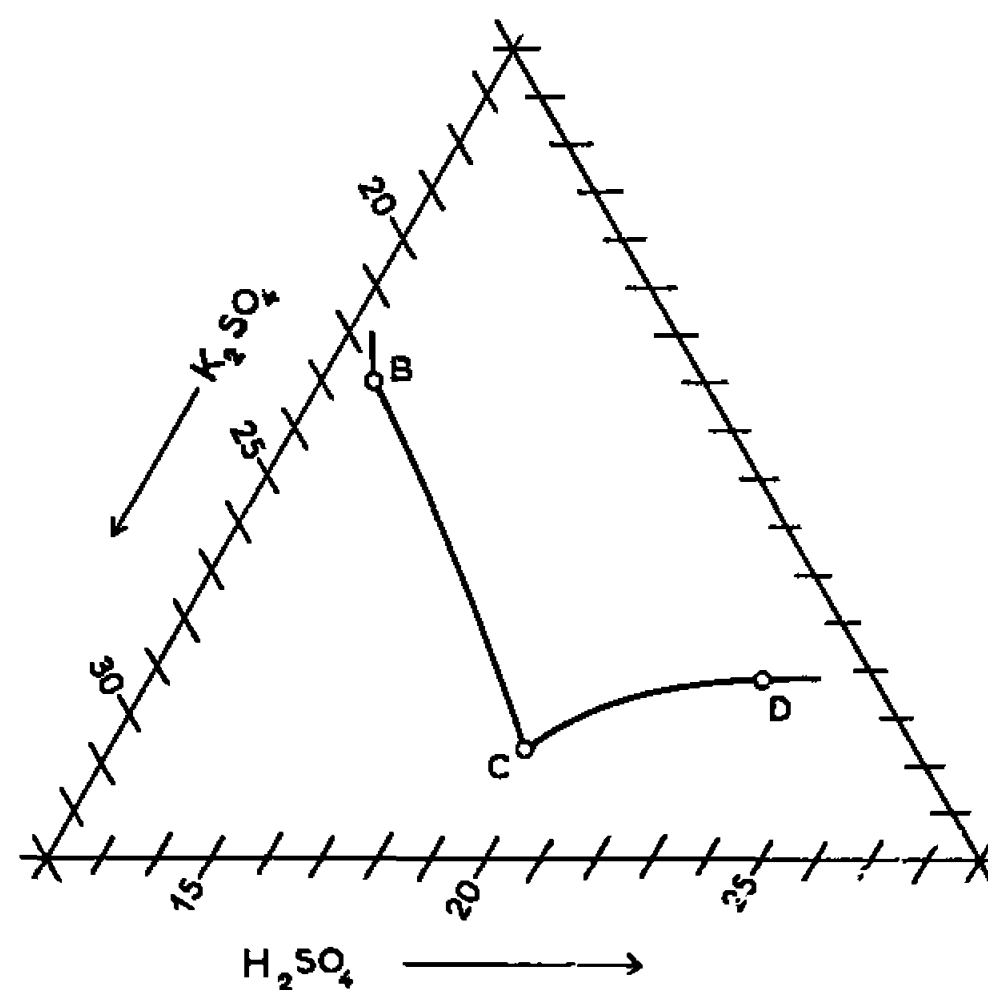


Fig. B.

Système  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

A. Isotherme 25°C. Les concentrations des constituants sont comptées parallèlement aux côtés du triangle en grammes pour 100 g de mélange ternaire.

Les points figuratifs des différents sulfates sont : R :  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ; S :  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ ; T :  $\text{K}_8\text{H}_6(\text{SO}_4)_7$ ; U :  $\text{KHSO}_4$ .

B. Agrandissement de la région litigieuse.

B. *Évaporations isothermes*. — Des solutions aqueuses non saturées, renfermant les deux sels  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KHSO}_4$  en proportions connues, sont maintenues à 20°C sous pression réduite en présence de chlorure de calcium. Pendant toute la durée de l'évaporation, l'ensemble est énergiquement

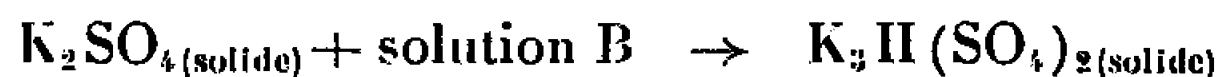


brassé. Lorsque le résidu paraît sec, le chlorure de calcium est remplacé par de l'anhydride phosphorique et la fin de l'opération est contrôlée par pesée. Les solides obtenus sont examinés au diffractomètre. Le tableau résume les résultats relatifs à trois ensembles caractéristiques :

Ensemble.	Rapport molaire		Diagramme Debye-Scherrer du résidu à l'évaporation.
	$\frac{\text{KHSO}_4}{\text{K}_2\text{SO}_4}$		
1.....	1		$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ + les deux raies principales de $\text{K}_2\text{SO}_4$
2.....	3		$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ + $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ + $\text{KHSO}_4$ (peu intense)
3.....	6		$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (peu intense) + $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ + $\text{KHSO}_4$ (dominant)

Les résidus d'évaporation sont des mélanges. Ce fait est imputable à la non-congruence de la solubilité des sels acides. D'après l'isotherme, l'intervalle d'incongruence est d'ailleurs tel que pour les trois ensembles du tableau, le premier solide déposé par évaporation isotherme est le sulfate dipotassique.

Avec l'ensemble 1 le résidu d'évaporation devrait être le sel  $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_2$ . C'est bien le cas mais on y décèle aussi du sulfate dipotassique en proportion appréciable par les rayons X. La réaction péritectique :



est incomplète dans nos conditions expérimentales, malgré les précautions prises.

L'ensemble 2 devrait fournir le sel  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ . Ce dernier est effectivement présent dans le résidu d'évaporation, mais en mélange avec le sel à partir duquel il se forme selon



Si nous admettons que le sulfate  $\text{K}_8\text{H}_6(\text{SO}_4)_7$  existe dans le système ternaire considéré, c'est l'ensemble 3 qui devrait finalement le déposer au cours d'une ultime réaction péritectique, à partir du solide  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ . Les résultats concernant les ensembles 1 et 2 montrent que ces réactions péritectiques bien qu'incomplètes, progressent suffisamment pour que la phase qui doit finalement se former soit identifiable aux rayons X. Or, avec l'ensemble 3, l'expérience conduit à un mélange des trois sels  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$  et  $\text{KHSO}_4$  avec prédominance de ce dernier. Toutes les raies Debye-Scherrer du mélange sont attribuables à ces trois solides; on ne relève aucune raie pouvant appartenir à une phase nouvelle. On recueille donc des sels moins « acides » et plus « acides » que le sulfate  $\text{K}_8\text{H}_6(\text{SO}_4)_7$  recherché. Il s'ensuit que ce dernier n'intervient pas dans le système ternaire considéré au moins comme phase solide stable.

*En conclusion* dans le système ternaire de solubilité  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  se forment les deux espèces réticulaires  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ . Ces mêmes sulfates participent au binaire  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{solide})$ - $\text{HCl}_{\text{gaz}}$  (5). Ils ont



également été obtenus par réactions dans l'état solide entre  $K_2SO_4$  et  $KHSO_4$  <sup>(3)</sup>. Par contre, aucune des techniques employées ne fournit d'indices en faveur de l'existence d'un sulfate de formule  $K_8H_6(SO_4)_7$  ou  $K_2SO_4, 6KHSO_4$ .

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, II, 1963, 2<sup>e</sup> fasc., p. 336.

(<sup>2</sup>) GMELINS, *Hand. anorg. Chem.*, n° 22 (Kalium, 1936, p. 742.

(<sup>3</sup>) SILBER et AVINENS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3923.

(<sup>4</sup>) D'ANS, *Z. anorg. allg. Chem.*, 63, 1909, p. 225 et 80, 1913, p. 238.

(<sup>5</sup>) AVINENS, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, 197.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences,  
avenue P.-Parguel, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système*  $\text{GeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ . Note (\*) de MM. MAURICE MAURIN et MICHEL RIBES, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système  $\text{GeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$  entre 300 et 500°C permet de mettre en évidence trois phases nouvelles :  $\text{Na}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ . Ces composés, facilement hydrolysables à l'air humide, sont caractérisés par leurs diagrammes Debye-Scherrer et par leurs spectres infrarouges.

Le seul composé signalé dans la bibliographie comme devant être un thiogermanate est celui de Schwarz et Giese, de formule  $2\text{GeS}_2, 3\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$ , formé par voie aqueuse : dissolution de disulfure de germanium fraîchement précipité dans une solution concentrée de monosulfure de sodium (<sup>1</sup>). A notre connaissance aucune étude n'a été consacrée jusqu'ici au système  $\text{GeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ .

La thermolyse du trithiocarbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  constitue une excellente méthode de préparation pour le monosulfure  $\text{Na}_2\text{S}$  bien cristallisé et dans un bon état de pureté (<sup>2</sup>). Les conditions en sont bien établies (<sup>3</sup>), ce qui permet de mettre en œuvre ce solide.

Trois méthodes ont été vérifiées pour la préparation du disulfure de germanium :

1<sup>o</sup> Traitement d'une solution fortement acide de dioxyde de germanium par l'hydrogène sulfuré (<sup>4</sup>).

2<sup>o</sup> Synthèse directe à partir de quantités stœchiométriques de germanium et de soufre, en tubes de silice scellés sous vide et portés à 800°C pendant 24 h.

3<sup>o</sup> Traitement de l'oxyde  $\text{GeO}_2$  par l'hydrogène sulfuré chargé de vapeurs de soufre à 475°C. Au-dessus de cette température, le disulfure de germanium formé sublime et le produit recueilli dans les parties froides du tube à réaction est amorphe aux rayons X.

La première méthode fournit du disulfure amorphe, les deux autres conduisent à un produit bien cristallisé.

Le germanium est dosé gravimétriquement comme dioxyde, le soufre après oxydation par l'eau oxygénée ammoniacale et précipitation du sulfate de baryum. Résultats expérimentaux pour  $\text{GeS}_2$  :

	Théorique.	Expérimental.
% Ge.....	53,1	53,7
% S.....	46,9	46,2

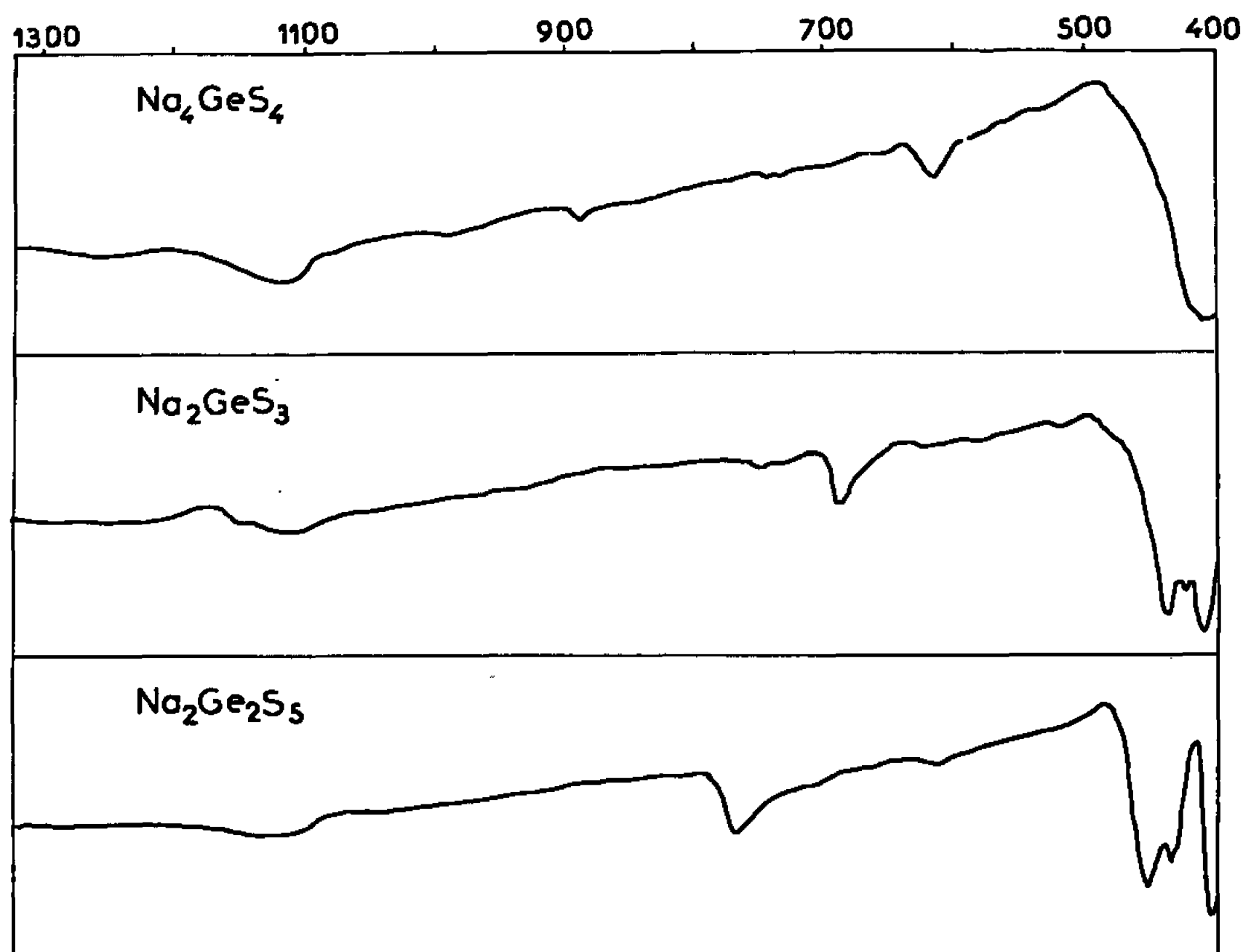
Nous avons constitué des mélanges de poudre de ces deux produits de départ, monosulfure de sodium, disulfure de germanium, pour diverses valeurs du rapport  $n = \text{GeS}_2/\text{Na}_2\text{S}$ . Toutes les opérations sont effectuées en boîte à gants, en atmosphère sèche exempte d'anhydride carbonique. Les produits sont broyés au mortier en agate, tamisés, d'abord séparément



au tamis de  $40\ \mu$ , et ensuite ensemble au tamis de  $80\ \mu$ . Nous réalisons ainsi des mélanges homogènes de granulométrie bien définie.

Les réactions des divers mélanges ainsi préparés sont étudiées en tubes de verre pyrex scellés sous vide, dans un domaine de température allant de  $300$  à  $500^\circ\text{C}$  et pour des temps variant de  $12$  à  $60\ \text{h}$ .

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus permet d'identifier trois nouvelles phases auxquelles on peut attribuer les formules :  $\text{Na}_4\text{GeS}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ , correspondant aux rapports respectifs  $n = 1/2, 1, 2$ .



Spectres infrarouges. Fréquences en  $\text{cm}^{-1}$ .

Le tableau suivant donne, pour ces trois phases, la valeur des distances interréticulaires en angströms et les intensités relatives des principales raies de leurs spectres Debye-Scherrer, qui permettent de les identifier sans ambiguïté dans un mélange.

- $\text{Na}_4\text{GeS}_4$  : 6,535 (40); 4,924 (30); 3,151 (30); 2,910 (35); 2,829 (100); 2,756 (30); 2,554 (70); 2,111 (30); 1,980 (50); 1,939 (30); 1,928 (50).
- $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  : 6,276 (70); 4,818 (15); 4,300 (35); 3,660 (20); 2,901 (100); 2,846 (25); 2,736 (20); 2,025 (15).
- $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$  : 6,857 (55); 6,412 (20); 4,502 (100); 4,073 (60); 3,229 (30); 3,076 (25); 3,045 (20); 2,919 (65); 2,882 (20); 2,778 (25); 2,657 (25); 2,627 (20); 1,879 (35).

Le spectre infrarouge de ces composés est étudié dans la région  $4\ 000$ – $400\ \text{cm}^{-1}$ . Les échantillons examinés sont préparés en boîte sèche par pastillage avec du bromure de potassium. Les spectres obtenus sont suffisamment distincts et reproductibles d'une phase à l'autre pour laisser



envisager dans chacune d'elles des arrangements différents des atomes de germanium et de soufre. La partie la plus significative de ces spectres comprise dans la région  $1300-1400\text{ cm}^{-1}$  est donnée dans la figure 1.

Chacun de ces composés est très sensible à l'humidité atmosphérique qui les hydrolyse d'autant plus rapidement que la valeur du rapport  $n$  décroît. Il y a dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'étude des propriétés de ces trois nouvelles phases se développe, de même que celle des combinaisons analogues formées entre les sulfures alcalino-terreux et le disulfure de germanium.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(<sup>1</sup>) SCHWARZ et GIESE, *Ber.*, 63, 1930, p. 779.

(<sup>2</sup>) M. MAURIN et P. SILBER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2362.

(<sup>3</sup>) M. MAURIN, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 1221.

(<sup>4</sup>) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, VII, 1963, p. 139.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences,  
avenue Abbé-Paul-Parguel, Montpellier, Hérault.)



CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et réseau cristallin de l'oxybromure CrOBr.*

Note (\*) de MM. MICHEL DANOT et JEAN ROUXEL, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxybromure CrOBr a été préparé par réaction entre le bromure CrBr<sub>3</sub> et l'anhydride arsénieux As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le nouveau composé, obtenu très pur, cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :  $a = 3,86_3 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,23_2 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,36_0 \text{ \AA}$ . La maille élémentaire contient deux motifs CrOBr. Le groupe d'espace est D<sub>2h</sub><sup>17</sup>. Les coordonnées atomiques réduites ont été calculées.

L'oxybromure CrOBr ne peut être obtenu par transposition de la méthode utilisée par Schäfer <sup>(1)</sup> pour l'obtention de CrOCl : action du chlorure CrCl<sub>3</sub> sur l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Des essais systématiques montrent en effet que CrBr<sub>3</sub> est sans action sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et se décompose en CrBr<sub>2</sub> et brome avant qu'aucune réaction ne se manifeste.

Nous avons préparé l'oxybromure CrOBr par réaction entre CrBr<sub>3</sub> et divers oxydes. Le meilleur résultat est obtenu dans le cas de l'anhydride arsénieux. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilisé en léger excès, réagit sur le tribromure CrBr<sub>3</sub> dès 360°C en tube scellé. Au bout de 16 jours à 380°C, l'attaque du bromure CrBr<sub>3</sub> est totale. Le produit obtenu est alors traité sous vide à 330°C pour éliminer l'excès d'anhydride arsénieux et le bromure AsBr<sub>3</sub> formé. Le résidu, gris violet, possède un spectre X original, et l'analyse chimique prouve qu'il s'agit d'un oxybromure CrOBr obtenu très pur :

	Cr.	Br.	O.
% trouvés.....	35,90	53,40	10,70
% théoriques.....	35,15	54,03	10,82

La réaction de préparation est donc la suivante :



Une étude chimique et radiocristallographique montre que CrOBr se forme également, mais avec un rendement bien moindre, à partir d'autres oxydes. Parmi ceux que nous avons utilisés, c'est ZnO qui conduit au meilleur résultat :



L'impossibilité de réaliser une attaque totale du bromure CrBr<sub>3</sub>, d'une part, et, d'autre part, la difficulté de se débarrasser de l'excès de l'un ou des deux réactifs, font que, seul, le procédé basé sur l'emploi de l'anhydride arsénieux permet l'obtention d'un produit pur.

Après un recuit de trois semaines à 380°C, CrOBr est bien cristallisé. Les raies du diagramme de poudre Debye-Scherrer sont indexables dans le système orthorhombique avec les paramètres :  $a = 3,86_3 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,23_2 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,36_0 \text{ \AA}$ . Le tableau I rassemble les distances réticulaires observées et les indices de Miller correspondants.



TABLEAU I.

$h, k, l.$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA}).$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA}).$
0 0 1.....	8,36	8,34
1 0 1.....	3,507	3,503
0 1 2.....	2,557	2,548
1 1 1.....	2,377	2,373
0 1 3.....	2,110	2,116
2 0 0.....	1,932	1,932
1 0 4.....	1,838	1,835
0 2 0.....	1,616	1,616
2 1 2.....	1,541	1,539
1 2 1.....	1,468	1,468
2 0 4.....	1,419	1,419
3 0 1.....	1,273	1,271
2 2 0.....	1,240	1,236
1 2 4.....	1,214	1,207
2 2 2.....	1,188	1,187

L'examen des indices de Miller attribués permet de dégager les règles d'extinction suivantes : les raies d'indices  $h, k, 0$  n'apparaissent que si la somme  $h + k$  est paire; les raies  $h, 0, 0$  et  $0, k, 0$  n'existent respectivement que si  $h = 2n$  et  $k = 2n$ .

Ces règles d'extinction sont caractéristiques du groupe d'espace  $Pmmn = D_{2h}^{13}$  (<sup>2</sup>). Ceci établit que CrOBr est isotype de FeOCl (<sup>3</sup>), CrOCl (<sup>4</sup>), InOCl et InOBr (<sup>5</sup>). La densité, mesurée par voie pyéno-métrique ( $d = 4,66$ ) est très voisine de la valeur calculée pour deux motifs CrOBr par maille élémentaire ( $d = 4,71$ ). Dans le groupe de symétrie  $D_{2h}^{13}$ , pour qu'un atome n'ait qu'un seul homologue, il doit occuper l'une des deux positions suivantes :

2 (a) :  $1/4, 1/4, z$  d'homologue  $3/4, 3/4, \bar{z}$ ;

2 (b) :  $1/4, 3/4, z$  d'homologue  $3/4, 1/4, \bar{z}$ .

Pour déterminer la position des atomes, nous avons conjugué une étude géométrique à une étude comparative des intensités observées et des intensités calculées.

L'accord le plus satisfaisant est obtenu avec :

2 Cr en 2 (a) avec  $z = 0,102$ ;

2 Br en 2 (b) avec  $z = 0,320$ ;

2 O en 2 (b) avec  $z = 0,965$ .

La figure 1 donne une représentation de la structure vue selon le plan (010). La figure 2 indique les variations respectives, pour les différents plans réticulaires, des intensités observées et des intensités calculées avec les coordonnées réduites précédentes. Le coefficient de reabilité est alors égal à 0,095.

La structure peut se décrire comme construite sur des feuillets métal-oxygène, séparés par des couches d'halogène. L'augmentation du paramètre  $c$  lorsqu'on passe de CrOCl à CrOBr ( $8,36 \text{ \AA}$  au lieu de  $7,72 \text{ \AA}$ ) correspond bien au remplacement du chlore par le brome. Par contre, les



paramètres  $a$  et  $b$  sont très peu affectés par la substitution du brome au chlore ( $a = 3,86$ , Å pour  $\text{CrOBr}$  et  $3,88$  Å pour  $\text{CrOCl}$ ;  $b = 3,23$ , Å pour  $\text{CrOBr}$  et  $3,20$  Å pour  $\text{CrOCl}$ ). Ceci met en relief la rigidité des couches chrome-oxygène.

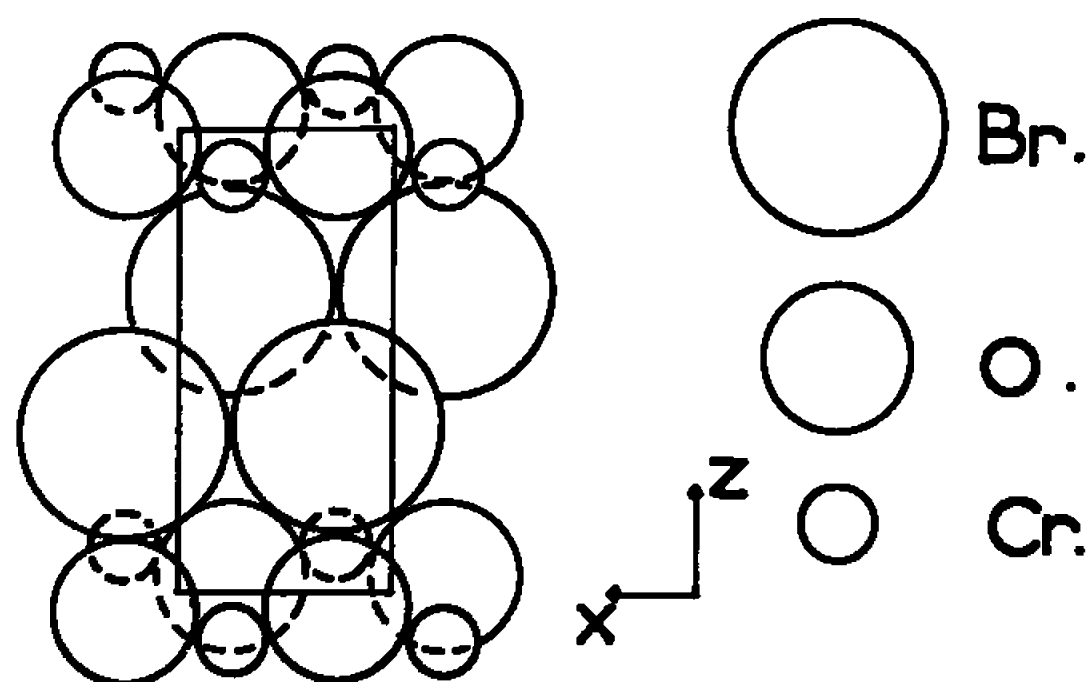
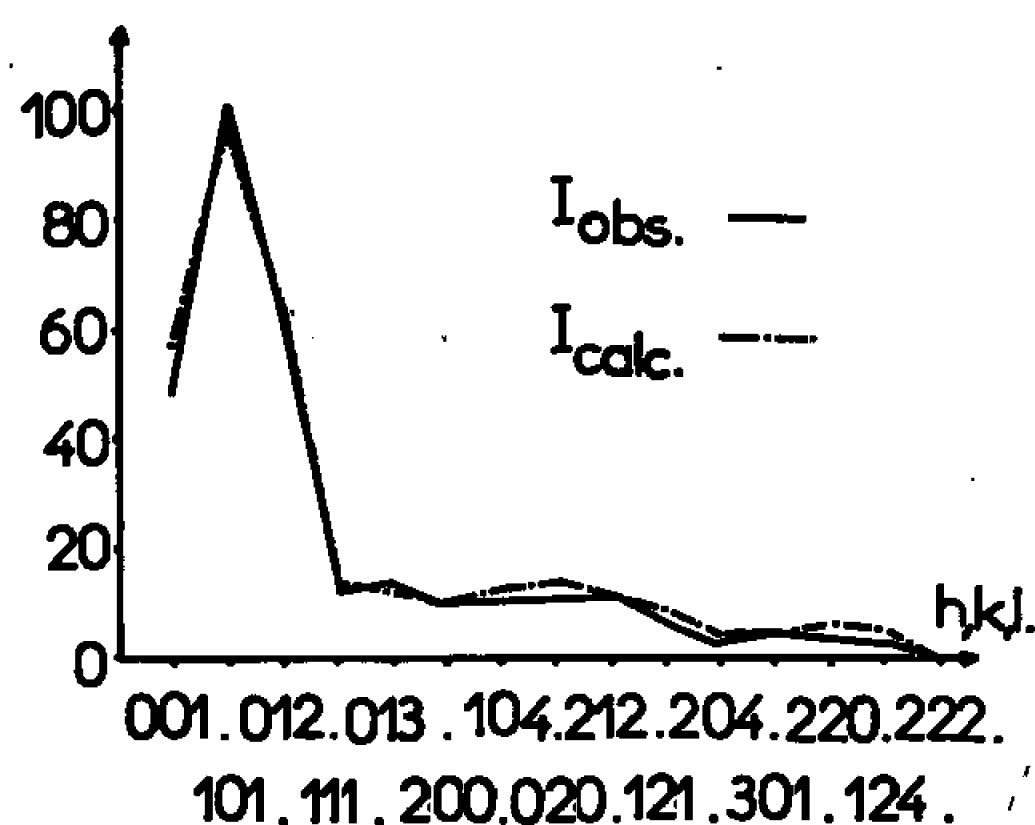
Fig. 1. — Structure de  $\text{CrOBr}$ .

Fig. 2.

Trois types principaux d'oxyhalogénures  $\text{MOX}$  sont connus à ce jour. Ils se distinguent selon la coordinence du cation : type  $\text{LaOF}$  à coordinence 8 <sup>(6)</sup>, type  $\text{FeOCl}$  à coordinence 6 <sup>(3)</sup>, et type  $\text{GaOCl}$  de A. Hardy à coordinence 4 <sup>(7)</sup>.  $\text{CrOBr}$  est un nouvel exemple d'oxyhalogénure à coordinence octaédrique. Le chrome a six plus proches voisins (quatre oxygène et deux brome). L'oxygène et le brome ont respectivement quatre et deux voisins métalliques.

(\*) Séance du 20 juin 1966.

<sup>(1)</sup> SCHÄFER et WARTENPFUHL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 308, 1961, p. 282.

<sup>(2)</sup> *Tables internationales de radiocristallographie*, I, 1965, p. 148.

<sup>(3)</sup> GOLDSZTAUB, *Bull. Soc. franc. Minér.*, 58, 1935, p. 48.

<sup>(4)</sup> FORSBERG, *Acta. Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 777.

<sup>(5)</sup> FORSBERG, *Acta. Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1286.

<sup>(6)</sup> ZACHARIASEN, *Acta. crist.*, 4, 1951, p. 231-236.

<sup>(7)</sup> HARDY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3477.



CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques complexes thiocyanés du tantale pentavalent en solution alcoolique.* Note (\*) de MM. **JEAN DEHAND**, **ROBERT DORSCHNER** et **RAYMOND ROHMER**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence par spectrophotométrie visible et ultraviolette d'espèces complexes thiocyanées du tantale pentavalent en solution méthanolique et détermination des rapports  $\text{SCN}^-/\text{Ta(V)}$ . Analyse du spectre infrarouge du solide correspondant.

De nombreuses études spectrophotométriques ont été effectuées sur la formation de complexes thiocyaniques avec divers métaux ou dérivés métalliques [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], en particulier dans le domaine de la chimie analytique (<sup>3</sup>).

La majorité des travaux antérieurs ont pu être faits, soit en milieu solide, soit en milieu aqueux, à cause de la relative stabilité des dérivés métalliques vis-à-vis du solvant.

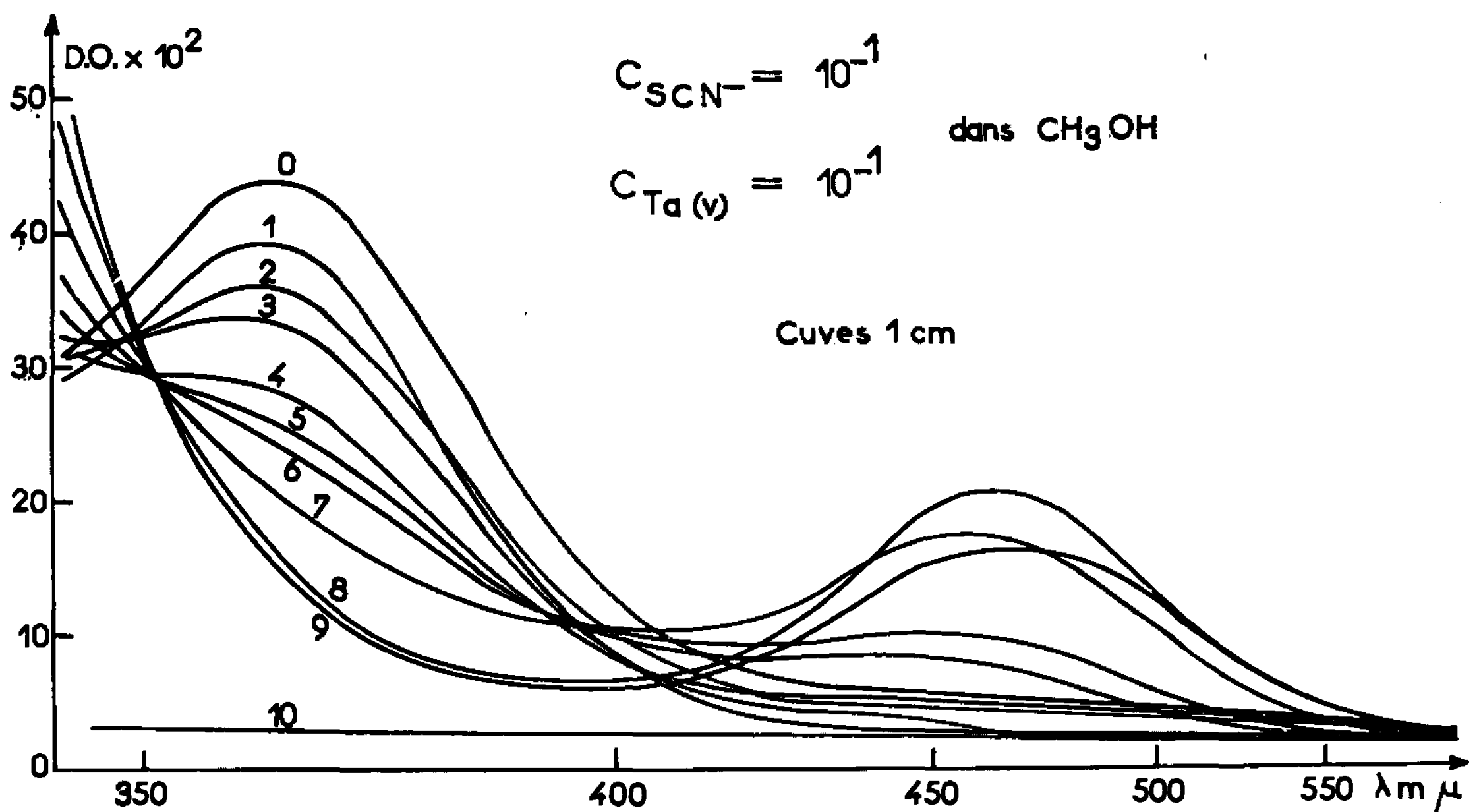


Fig.1

Le domaine des solvants aqueux ne recouvre cependant pas tous les métaux et, en particulier, les halogénures des éléments de la seconde série de transition ne peuvent plus être étudiés en solutions aqueuses à cause de l'hydrolyse; on fait appel à des solvants organiques anhydres.

Conformément à d'autres travaux réalisés en milieu alcoolique (<sup>4</sup>), nous avons étudié l'interaction du tantale pentavalent Ta(V), et du thiocyanate de potassium KSCN dans le méthanol, par spectrophotométrie.

**PARTIE EXPÉRIMENTALE.** — Les spectres d'absorption des solutions ont été pris à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 2, avec des cuves fermées, de 10 mm, en quartz.

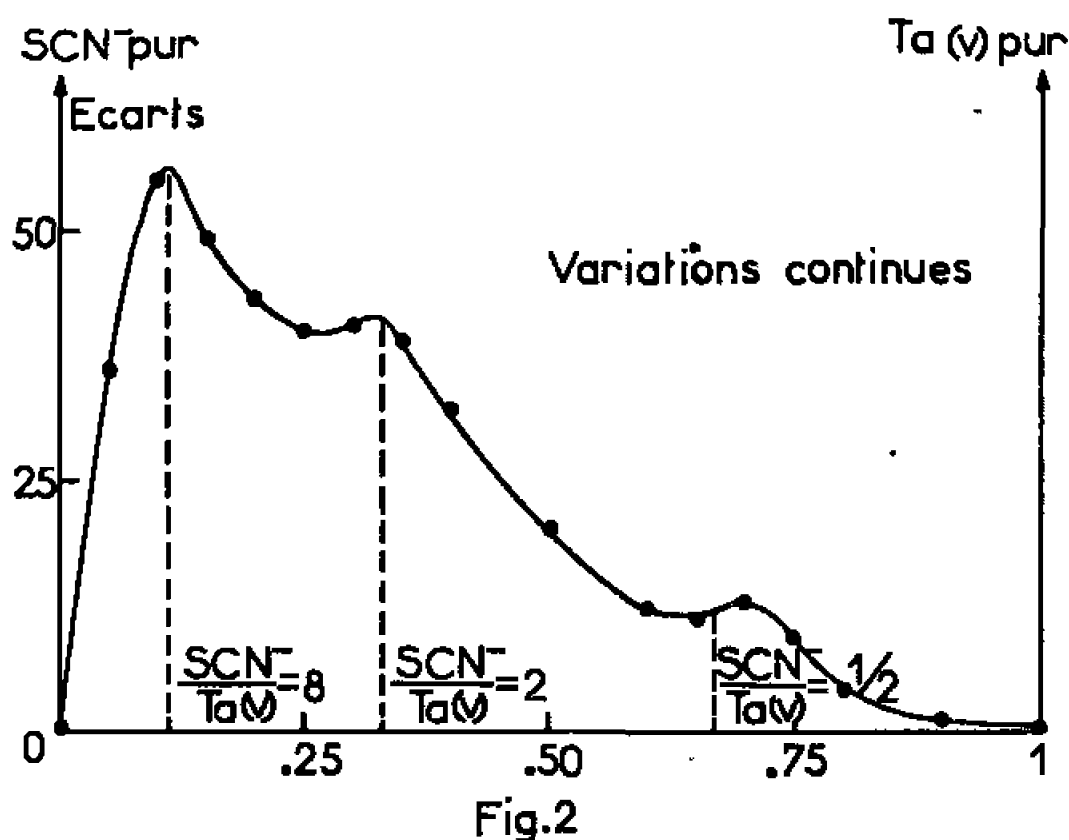


Le pentachlorure de tantale,  $\text{TaCl}_5$ , a été préparé au laboratoire par synthèse directe à partir de tantale métallique (99,9 %) et de chlore purifié par distillation fractionnée. Le produit de réaction a été resublimé sous vide.

Les autres réactifs sont du thiocyanate de potassium R. P. (Merck) et du méthanol pour spectroscopie (Merck).

*Solutions alcooliques de KSCN et  $\text{TaCl}_5$*  : La solubilité de KSCN cristallisé permet de préparer une solution  $10^{-1}$  M de ce sel dans le méthanol.

La dissolution du pentachlorure de tantale s'accompagne, au contraire, d'une réaction exothermique violente, donnant dans les conditions opératoires, une alcoxydation partielle avec libération d'acide chlorhydrique



[(<sup>5</sup>), (<sup>6</sup>)]. Le composé formé en solution peut être isolé à l'état d'une poudre blanche et répond à la formule  $\text{TaCl}_2(\text{OMe})_3$ .

Le titre des solutions  $\text{Ta(V)} 10^{-1}$  M a été vérifié par dosage gravimétrique, après hydrolyse, de l'hémipentaoxyde correspondant.

**ÉTUDE DES SOLUTIONS DE Ta (V) EN PRÉSENCE DE THIOCYANATE DE POTASSIUM.** — 1<sup>o</sup> *Méthode des variations continues* : La figure 1 représente les courbes d'absorption des divers mélanges de solutions  $10^{-1}$  M de Ta(V) et  $\text{SCN}^-$  réalisés selon le principe de la variation continue [courbe 0 : Ta(V) pur dans le méthanol; courbe 10 : KSCN pur dans le méthanol].

Vers 465 m $\mu$  apparaît un maximum d'absorption qui se déplace légèrement avec l'augmentation du rapport  $\text{SCN}^-/\text{Ta (V)}$  (courbes 7, 8 et 9). On peut raisonnablement conclure qu'il y a interaction entre Ta (V) et  $\text{SCN}^-$ , et formation d'un ou plusieurs ions complexes absorbant vers 465 m $\mu$ . Les valeurs des rapports  $\text{SCN}^-/\text{Ta (V)}$  ont été déterminées par le tracé des courbes de Job (<sup>7</sup>) et des courbes des écarts correspondantes, pour  $\lambda = 362$  m $\mu$  (fig. 2).

Les espèces trouvées correspondent à  $\text{SCN}^-/\text{Ta (V)} = 8; 2$ ; probablement 1/2.

2<sup>o</sup> *Méthode dite du rapport molaire* : À partir des solutions méthanoliques de Ta (V) et de KSCN, nous avons préparé des solutions corres-



pendant à  $0 \leq \text{SCN}^-/\text{Ta (V)} \leq 10$ . Les absorptions ont été notées pour 410 et 425 m $\mu$  (fig. 3).

Les espèces thiocyanées mises en évidence correspondent à  $\text{SCN}^-/\text{Ta (V)} = 8; 2; (1/2)$ .

**ESSAIS D'ISOLEMENT DES SOLIDES.** — Nous avons essayé d'isoler les solides à partir des solutions méthanoliques mélangées dans les rapports  $\text{SCN}^-/\text{Ta (V)} = 8$  et 2. La concentration sous vide conduit à une huile jaune, sans aucune cristallisation, dans les deux cas.

L'addition de tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$  précipite le chlorure de potassium de la réaction  $[\text{Ta(V)} + \text{KSCN}]$  et permet son élimination presque totale par filtration. L'évaporation à sec de la solution (dans

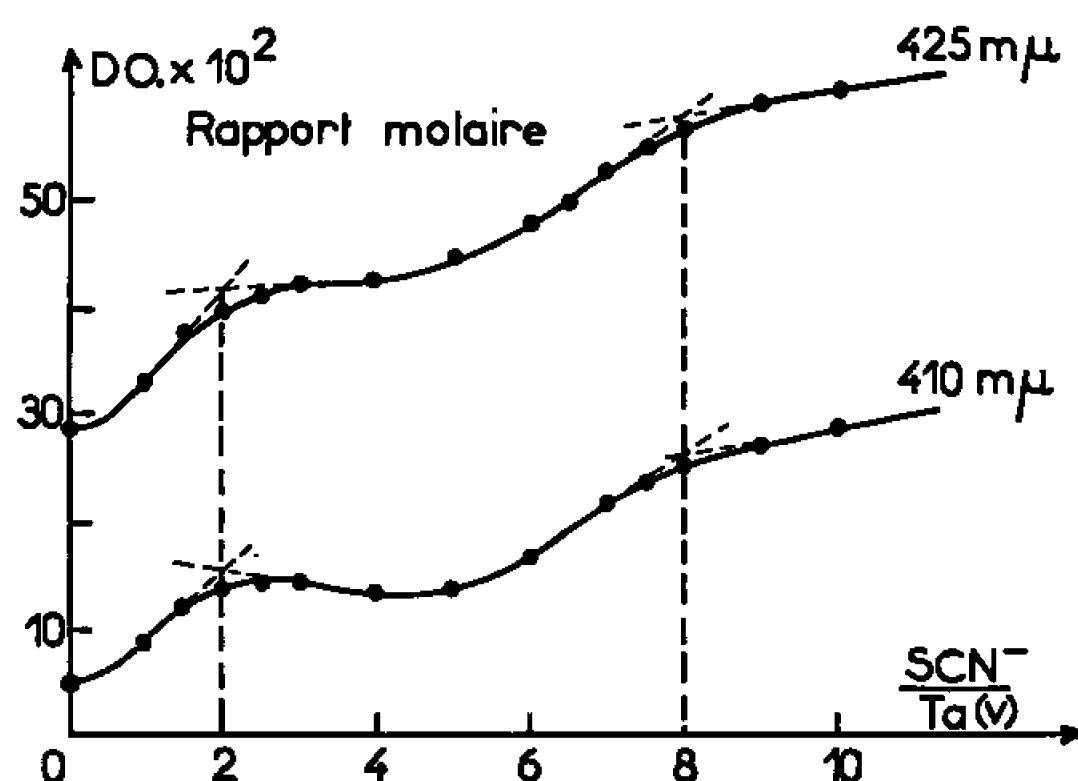


Fig.3

un mélange  $\text{CCl}_4$ -MeOH) laisse un résidu jaune ne présentant pas de raies de diffraction X, mais un spectre infrarouge.

**ÉTUDE INFRAROUGE.** — Nous avons tracé le spectre infrarouge, entre 400 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  du solide obtenu par le procédé décrit plus haut, respectivement en suspension dans le nujol, et pastillé en KBr.

Le déplacement des bandes de vibrations  $\bar{\nu}_1$  (symétrique) et  $\bar{\nu}_3$  (anti-symétrique) du groupement  $\text{SCN}^-$  par rapport à celles du thiocyanate de potassium, indique la formation d'un complexe de coordination entre  $\text{SCN}^-$  et Ta (V).

	Assignements.	KSCN ( $\text{cm}^{-1}$ ) (s).	Solide ( $\text{cm}^{-1}$ ) [ $\text{SCN}^-$ , Ta(V)].
Nujol. ....	$\bar{\nu}_1$	2 041	2 030
	$\bar{\nu}_3$	747	842
KBr. ....	$\bar{\nu}_1$	2 053	2 040
	$\bar{\nu}_3$	748	845

La position de la bande permet de préciser la liaison du groupement thiocyanique, soit par l'atome de soufre S, soit par l'atome d'azote N. D'après Turco et Pecile (<sup>9</sup>), la mise en coordination du groupement  $\text{SCN}^-$ , se traduit par un déplacement des bandes de 10 à 30  $\text{cm}^{-1}$  par rapport



à celles de KSCN; la vibration  $\bar{\nu}_3$  antisymétrique se situe dans le domaine :

690 à 720  $\text{cm}^{-1}$  pour la liaison M-SCN;

780 à 860  $\text{cm}^{-1}$  pour la liaison M-NCS,

et  $\bar{\nu}_1$  symétrique entre 2 050 et 2 130  $\text{cm}^{-1}$  environ, avec

$\nu_1$  voisin de 2 050  $\text{cm}^{-1}$  pour la liaison M-NCS;

$\nu_1$  voisin de 2 130  $\text{cm}^{-1}$  pour la liaison M-SCN.

La position des absorptions  $\bar{\nu}_1$  et  $\bar{\nu}_3$  de l'échantillon indiquerait donc une liaison Ta-NCS isothiocyanique.

Enfin les bandes de combinaisons qui sont à 1595 et 1635  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{TaCl}_5$  sont déplacées respectivement à 1625 et 1655  $\text{cm}^{-1}$  par suite du changement de l'environnement du tantale.

*En résumé*, l'étude par la méthode des variations continues et du rapport molaire, des solutions méthanoliques de pentachlorure de tantale et de sulfocyanure de potassium, permet de mettre en évidence des espèces thiocyanées du tantale dans les rapports  $\text{SCN}^-/\text{Ta (V)}$  égaux à 8; 2; probablement 1/2.

Le spectre infrarouge du solide isolé à partir des solutions précédentes confirme la formation d'un complexe de coordination isothiocyané.

(\*) Séance du 20 juin 1966.

(1) WM. DAVID KINGERY et DAVID N. HUME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2393.

(2) P. SAKELLARIDIS et M. COROMAZOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 91, 1963, p. 289.

(3) H. E. BENT et C. L. FRENCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 568.

(4) A. M. GOLUB et A. M. SYCH, *Zh. Neorgan. Khim.*, 9, (5), 1964, p. 1085.

(5) D. C. BRADLEY, W. WARDLAW et A. WHITLEY, *J. Chem. Soc.*, 1, 1955, p. 726.

(6) FUNK et NIEDERLÄNDER, *Ber.*, 62, 1929, p. 1688.

(7) P. JOB, *Ann. Chim.*, 9-10, 1918, p. 113.

(8) O. KINNEL et B. STRANDBERG, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1607.

(9) A. TURCO et C. PECILE, *Nature*, 191, 1961, p. 66.

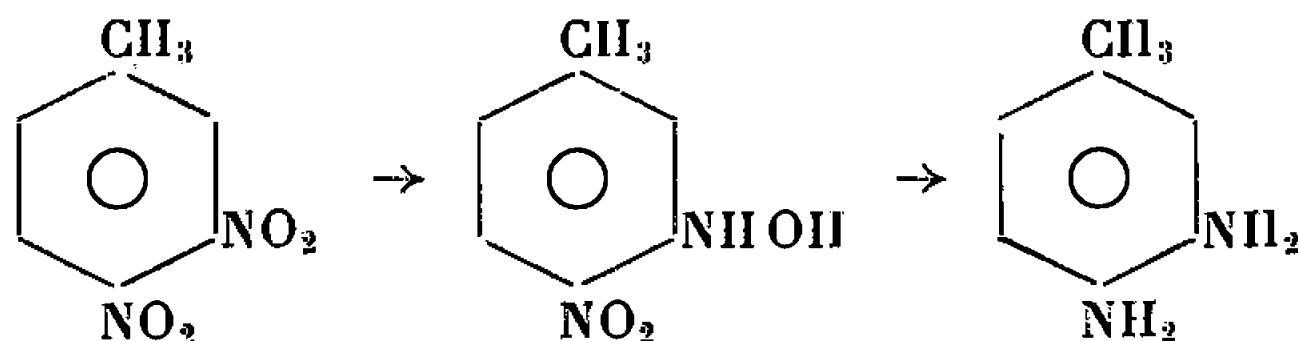
(Laboratoire de Chimie minérale, Institut de Chimie,  
1, rue Bialise-Pascal, Strasbourg, Esplanade, Bas-Rhin.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique sélective de quelques orthodinitrobenzènes substitués*. Note (\*) de M. ANDRÉ TALLEC, présentée par M. Paul Pascal.

Dans des Notes précédentes [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], nous avons signalé les résultats obtenus en électrolysant à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure et en milieu acide, différents orthodinitrobenzènes substitués. Le dinitro-2.3 toluène se comporte d'une façon particulière : il conduit à une orthonitrophénylhydroxylamine qui est susceptible de subir la transposition de Gattermann. Pour tenter d'expliquer cette exception, nous avons été amené à étudier le comportement du dinitro-3.4 toluène et du dinitro-2.3 bromobenzène.

1. *Dinitro-3.4 toluène*. — Il se réduit en deux stades successifs :

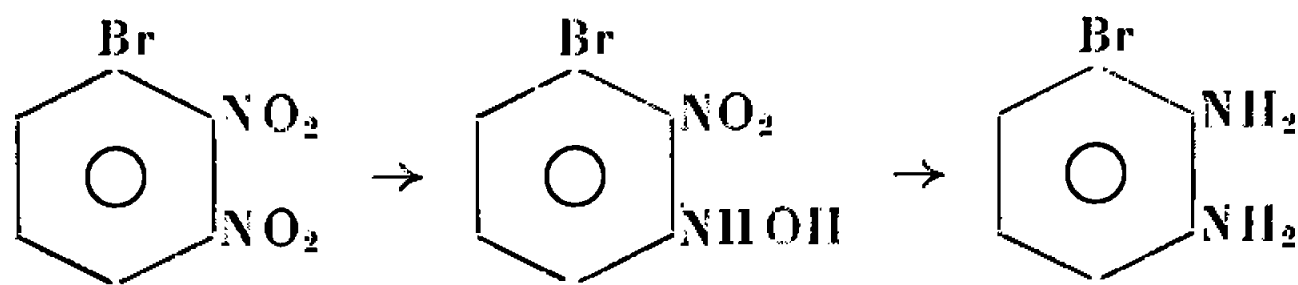


— L'hydroxylamino-3 nitro-4 toluène,  $C_7H_8N_2O_3$ , s'obtient dans les conditions suivantes :  $H_2SO_4$  N-éthanol (1-1) ;  $20^\circ C$  ;  $E$  (E. C. S.) =  $-70$  mV.

Ce produit se décompose spontanément au moindre chauffage et n'a pu, par suite, être suffisamment purifié pour que son analyse soit correcte. (Son point de fusion instantané est voisin de  $80^\circ C$ .) Son spectre infrarouge, dans  $CCl_4$ , présente néanmoins les bandes caractéristiques :  $\nu_{N-H} = 3\,356\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{O-H} = 3\,562\text{ cm}^{-1}$ . Sa structure est établie par le fait que l'amino-3 nitro-4 toluène,  $F\,110^\circ C$  (<sup>3</sup>), peut être isolé du mélange provenant de sa décomposition.

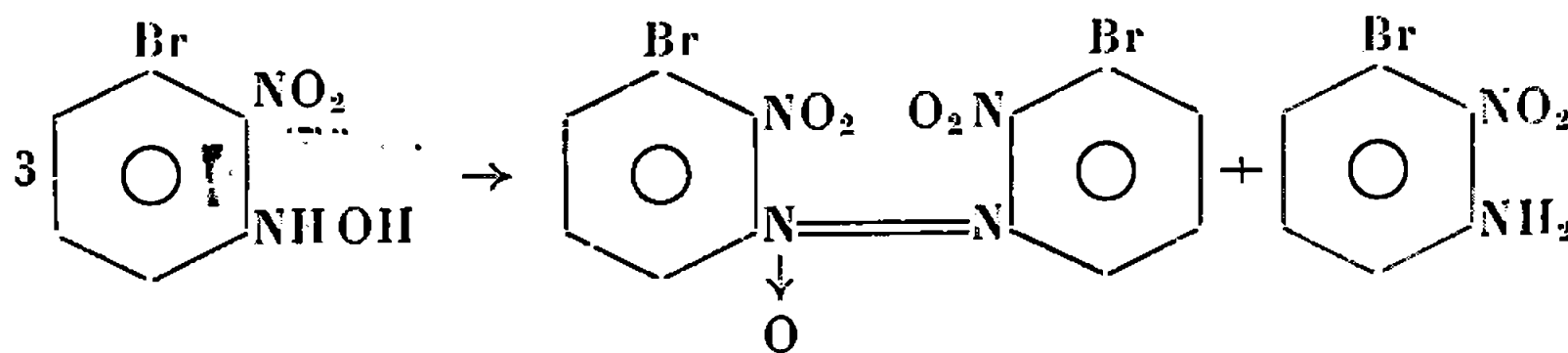
— Le diamino-3.4 toluène [ $H_2SO_4$  2N-éthanol (1-1) ;  $20^\circ C$  ;  $E$  (E. C. S.) =  $-400$  mV] est caractérisé par son dérivé dibenzoylé,  $F\,264^\circ C$  (<sup>4</sup>).

2. *Dinitro-2.3 bromobenzène*. — La réduction s'effectue selon le schéma



— Le nitro-2 hydroxylamino-3 bromobenzène ( $C_6H_5N_2O_3Br$  ;  $F\,103^\circ C$  ; spectre infrarouge dans  $CCl_4$  :  $\nu_{N-H} = 3\,339\text{ cm}^{-1}$  ;  $\nu_{O-H} = 3\,568\text{ cm}^{-1}$ ) s'obtient dans les conditions suivantes :  $H_2SO_4$  N-éthanol (1-1) ;  $20^\circ C$  ;  $E$  (E. C. S.) =  $-75$  mV.

Par chauffage en milieu acide, il se dismute selon



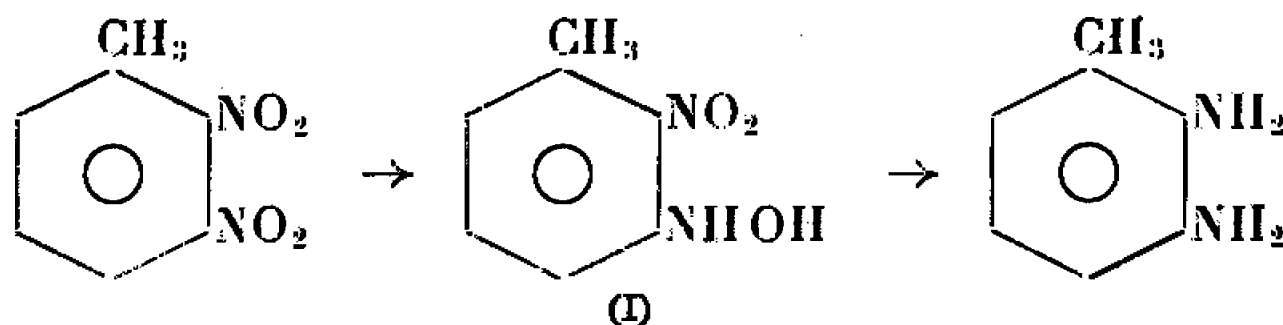


et conduit au dinitro-2,2', dibromo-3.3' azoxybenzène,  $C_{12}H_6N_4O_5Br_2$ , F 222°C et au nitro-2 amino-3 bromobenzène,  $C_6H_5N_2O_2Br$ , F 118°C. La structure de ce dernier composé, qui permet d'établir de façon certaine celle des deux produits précédents, a été prouvée en préparant l' amino-2 nitro-3 bromobenzène isomère dont le point de fusion [F 75°C (°)] est différent.

— Le diamino-2.3 bromobenzène s'obtient dans les mêmes conditions, mais avec E (E. C. S.) = - 400 mV; il est caractérisé par son dérivé dibenzoylé,  $C_{20}H_{15}N_2O_2Br$ , F 190°C.

*Remarque.* — De même que l'orthonitrophénylhydroxylamine (1), les deux hydroxylamines orthonitrées précédentes ne subissent pas la transposition de Gattermann.

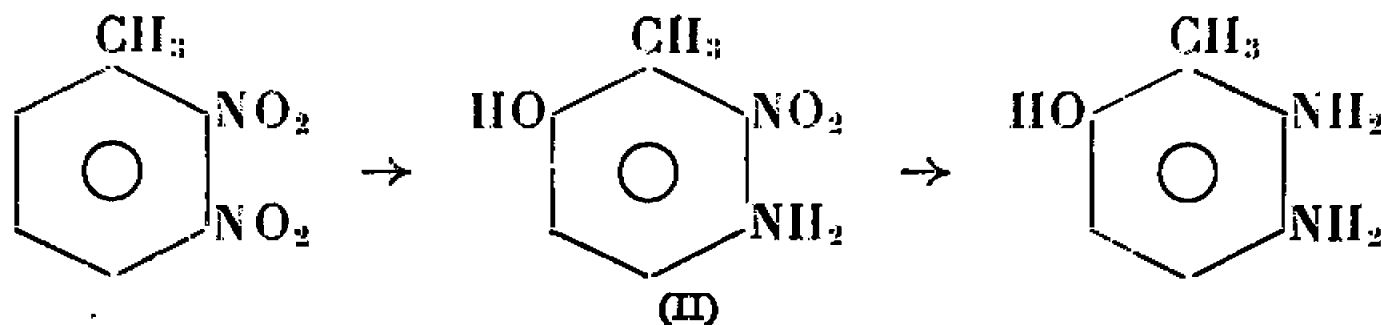
3. *Dinitro-2.3 toluène.* — A froid, on obtient, comme prévu, deux stades de réduction :



— Le nitro-2 hydroxylamino-3 toluène [ $H_2SO_4$  N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = - 150 mV]  $C_7H_8N_2O_3$ ; F 90°C; spectre infrarouge dans  $CCl_4$ :  $\nu_{N-H} = 3\,350\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{O-H} = 3\,571\text{ cm}^{-1}$ .

— Le diamino-2.3 toluène [ $H_2SO_4$  2N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = - 400 mV] est caractérisé par son dérivé dibenzoylé,  $C_{21}H_{18}N_2O_2$ , F 234°C.

Mais à chaud, contrairement à toutes les phénylhydroxylamines orthonitrées que nous avons préparées, le nitro-2 hydroxylamino-3 toluène subit la transposition de Gattermann, et l'on obtient successivement :



— Le nitro-2 amino-3 hydroxy-6 toluène : [ $H_2SO_4$  5N-éthanol (1-1); 80°C; E (E. C. S.) = + 75 mV] a été caractérisé par son dérivé O, N-dibenzoylé,  $C_{21}H_{16}N_2O_3$ , F 225°C et par son dérivé O, N-diacétylé,  $C_{11}H_{12}N_2O_3$ , F 164°C. Ce dernier composé est différent de l'O, N-diacétyl-amino-2 nitro-3 hydroxy-5 toluène, F 190°C, préparé par Bogert et Connitt (°). Ce fait permet d'établir la structure de l'hydroxylamine (I) et de l'aminophénol (II).

Signalons par ailleurs, que lorsqu'on chauffe à 80°C, pendant quelques heures, l'hydroxylamine (I) dans  $H_2SO_4$  5N, on obtient un mélange d'aminophénol (II) et de dinitro-2.2' diméthyl-3.3' azoxybenzène,  $C_{14}H_{12}N_4O_3$ ,



F 184°C; le nitro-2 amino-3 toluène, qui devrait également se former dans cette expérience, n'a pu être mis en évidence.

— Le diamino-2.3 hydroxy-6 toluène [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  10N-éthanol (1-1); 80°C; E (E. C. S.) = - 200 mV] est caractérisé par son dérivé O, N, N'-tri-benzoylé,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ , F 248°C.

La transposition possible du nitro-2 hydroxylamino-3 toluène est, *a priori*, surprenante. En règle générale en effet, les orthonitrophénylhydroxylamines, de même que l'orthocyanophénylhydroxylamine <sup>(7)</sup> ne se transposent pas. Ce phénomène paraît imputable à l'effet accepteur du substituant  $-\text{NO}_2$  ou  $-\text{CN}$ , conjugué avec le groupement  $-\text{NHOH}$ . Dans cette hypothèse, il est logique que la présence d'un second substituant accepteur (tel que  $-\text{Br}$  dans le dinitro-2.3 bromobenzène) ne favorise pas davantage la transposition. Par contre, un radical donneur, comme  $-\text{CH}_3$ , doit la rendre plus facile.

Cependant, l'effet électronique de ce substituant ne doit pas être seul en cause car l'hydroxylamino-3 nitro-4 toluène, cité au paragraphe 1, ne se transpose pas.

Dans les nitrophénylhydroxylamines dérivant des dinitro-2.3 benzènes substitués, il faut tenir compte, en outre, de l'encombrement stérique qui diminue la conjugaison entre  $-\text{NO}_2$  et  $-\text{NHOH}$ . Mais l'inhibition de résonance qui en résulte n'est sans doute que partielle, car, d'une part le nitro-2 hydroxylamino-3 bromobenzène ne se transpose pas; d'autre part, on n'observe pas, pour ces dérivés dinitrés, le stade de réduction à 8 électrons correspondant à la dihydroxylamine, stade qu'on obtient lorsque les groupements  $-\text{NO}_2$  et  $-\text{NHOH}$  ne sont pas conjugués, comme dans le cas du métadinitrobenzène <sup>(1)</sup>.

*En conclusion*, c'est vraisemblablement la superposition de ces deux effets — encombrement stérique et caractère donneur du radical méthyle — qui rend possible la transposition dans le cas du nitro-2 hydroxylamino-3 toluène.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(1) A. TALLEC et D. PELTIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 400.

(2) A. TALLEC, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2915.

(3) KENNER et PARKIN, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 858.

(4) BAMBERGER et BERLE, *Ann. Chem.*, 273, 1893, p. 349.

(5) GIBSON et JOHNSON, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 3093.

(6) BOGERT et CONNITT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 906.

(7) LE GUYADER, *Thèse*, Rennes, 1965, p. 15.

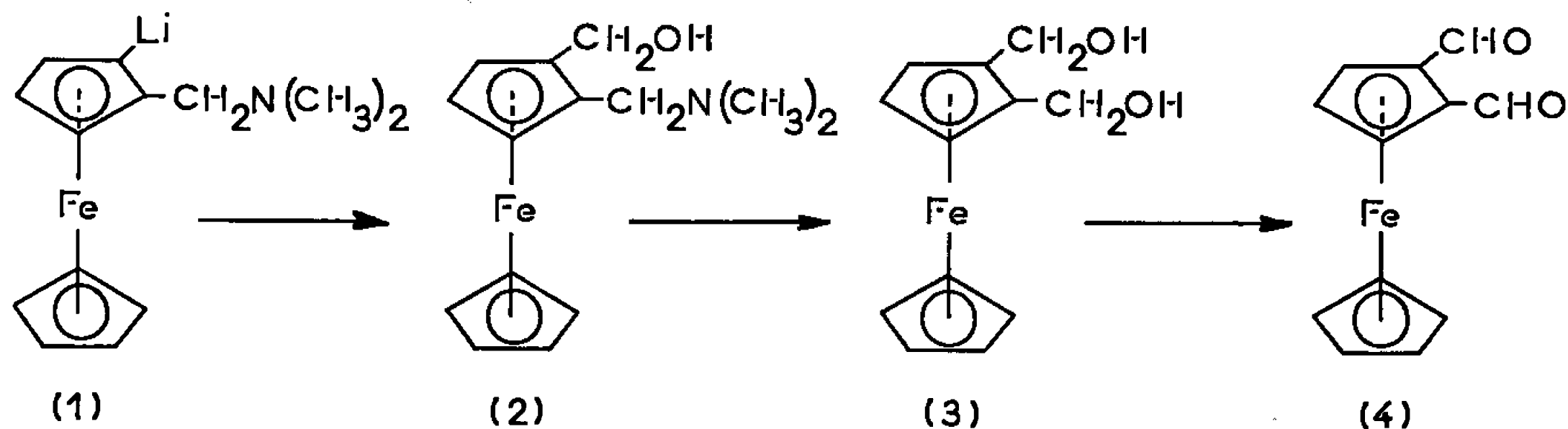


CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et les propriétés des ferrocènedicarboxaldéhydes. Préparation d'une ferrocénotropolone.* Note (\*) de MM. JEAN TIROUFLET et CLAUDE MOISE, présentée par M. Georges Champetier.

Le ferrocènedicarboxaldéhyde-1.2 est obtenu au départ du dérivé monolithié du (diméthylaminométhyl) ferrocène. La structure proposée s'appuie sur diverses données spectrales et est confirmée par voie chimique. En particulier, la condensation sur l'hydroxyacétone conduit à une ferrocénotropolone. Cette condensation ne peut être réalisée sur le dialdéhyde-1.1'.

La synthèse d'une ferrocénotropolone présente l'intérêt évident de réunir dans une même structure deux cycles pseudo-aromatiques. Seuls les ferrocènedicarboxaldéhyde-1.2 et 1.1' autorisent l'accès à une telle structure mais il était prévisible, *a priori*, que la géométrie du dérivé 1.2 serait plus favorable à la condensation finale sur l'hydroxyacétone. La voie d'accès la plus sûre à une ferrocénotropolone devait donc utiliser le dialdéhyde-1.2 encore inconnu.

Le ferrocènedialdéhyde-1.2 a été obtenu au départ du (diméthylaminométhyl) ferrocène : le dérivé lithié (1) est préparé, dans l'hexane, par action du *n*-butyllithium sur la base correspondante (1). Par condensation sur le trioxyméthylène puis traitement convenable, on isole l'hydroxyméthyl-1 diméthylaminométhyl-2 ferrocène (2) ( $C_{14}H_{19}NOFe$ ),

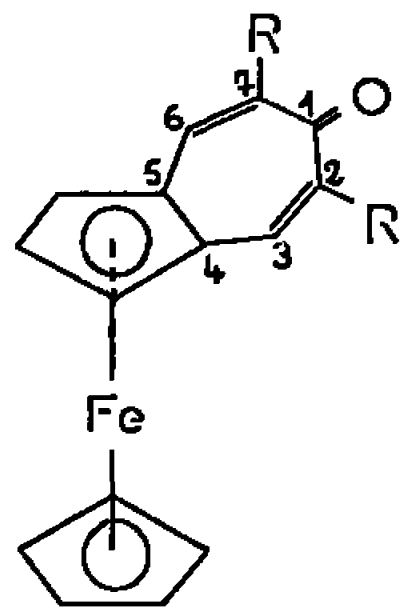


É<sub>0,5</sub> 125-130°C, caractérisé à l'état de chlorhydrate ( $C_{14}H_{20}NOClFe$ ), F 220°C. L'aminoalcool (2) est quaternisé par l'iodure de méthyle. L'action de la potasse sur l'iodure obtenu conduit au di-hydroxyméthyl-1.2 ferrocène (3) ( $C_{12}H_{14}O_2Fe$ ), F 116°C (diacétate, F 94°C). Enfin, le dialcool est oxydé par  $MnO_2$  dans le chlorure de méthylène et le produit d'oxydation est chromatographié sur colonne de gel de silice. La première bande d'élution (benzène-éther anhydre) donne après recristallisation le ferrocènedicarboxaldéhyde-1.2 (4) ( $C_{12}H_{10}O_2Fe$ ), F 190°C. La deuxième bande d'élution conduit à une huile dont les caractéristiques correspondent à l'aldéhyde-alcool. Cette huile peut d'ailleurs être oxydée en dialdéhyde par un contact prolongé avec  $MnO_2$ . Les caractéristiques spectrales du composé final (4) obtenu excluent l'hypothèse de structures 1.1' ou 1.3 pour l'ensemble des composés signalés. Le spectre infrarouge du dialdéhyde

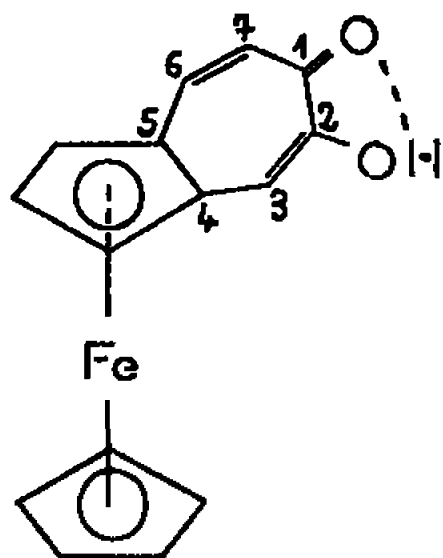


présente, en effet, les bandes à 9 et 10  $\mu$  caractéristiques d'un dérivé homomsubstitué. D'autre part, le spectre de R. M. N. montre quatre signaux : 5,62  $\tau$  (5 protons), -0,33  $\tau$  (2 protons) et un ensemble *doublet-triplet* (doublet centré à 4,8  $\tau$  et triplet centré à 5,08  $\tau$ ) seulement compatible avec la structure 1.2.

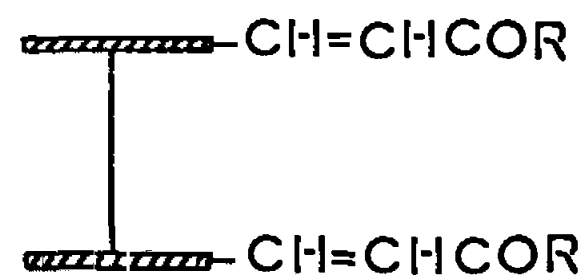
Les propriétés chimiques du dialdéhyde confirment la structure proposée. Par condensation sur l'acétone, la diéthylcétone et la dibenzylcétone, nous avons obtenu des ferrocéno-4.5 tropones (5) ( $R = H$ ,  $F 142^{\circ}C$ ;  $R = CH_3$ ,  $F 120^{\circ}C$ ;  $R = C_6H_5$ ,  $F 166^{\circ}C$ ).



(5)



(6)



(7)

Enfin, la condensation sur l'hydroxyacétone dans le méthanol en milieu basique conduit à un composé violet ( $C_{15}H_{12}O_2Fe$ ),  $F 184^{\circ}C$ , qui présente les caractéristiques de la ferrocéno-4.5 tropolone (6) (racémique) homocondensée.

Au cours de ce travail, nous avons également préparé le ferrocènedicarboxaldéhyde-1.1' au départ du dialcool correspondant selon la technique de Osgerby et Pauson <sup>(2)</sup>. Le dialdéhyde-1.1',  $F 186^{\circ}C$ , conduit facilement par double condensation à des dichalcones (7). Le dérivé de l'acétophénone (7,  $R = C_6H_5$ ) ( $C_{28}H_{22}O_2Fe$ ) fond à  $192^{\circ}C$  et le dérivé de l'acétyl-2 thiophène (7,  $R = C_4H_3S$ ) ( $C_{24}H_{18}O_2S_2Fe$ ) fond à  $190^{\circ}C$ . Par condensation avec l'acétylferrocène, il est possible d'isoler le dérivé résultant d'une double condensation (7,  $R = C_{10}H_9Fe$ ) ( $C_{36}H_{30}O_2Fc_3$ )  $F 236^{\circ}C$  et le dérivé monocondensé : (formyl-cyclopentadiényl) [(oxo-3 ferrocényl-3 propényl)] cyclopentadiényl fer ( $C_{24}H_{20}O_2Fe_2$ ),  $F 167^{\circ}C$ .

Par contre des essais de condensation du ferrocènedicarboxaldéhyde-1.1' et de l'hydroxyacétone ne nous ont pas permis jusqu'à présent d'atteindre la ferrocéno-4.5 tropolone hétérocondensée. Cet échec est vraisemblablement attribuable à la perte de l'énergie de résonance pour le cycle tropolonique susceptible de se former dans ce dernier cas.

(\*) Séance du 13 juin 1966.

(1) D. W. SLOCUM, B. W. ROCKETT et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1241.

(2) J. M. OSGERBY et P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4604.

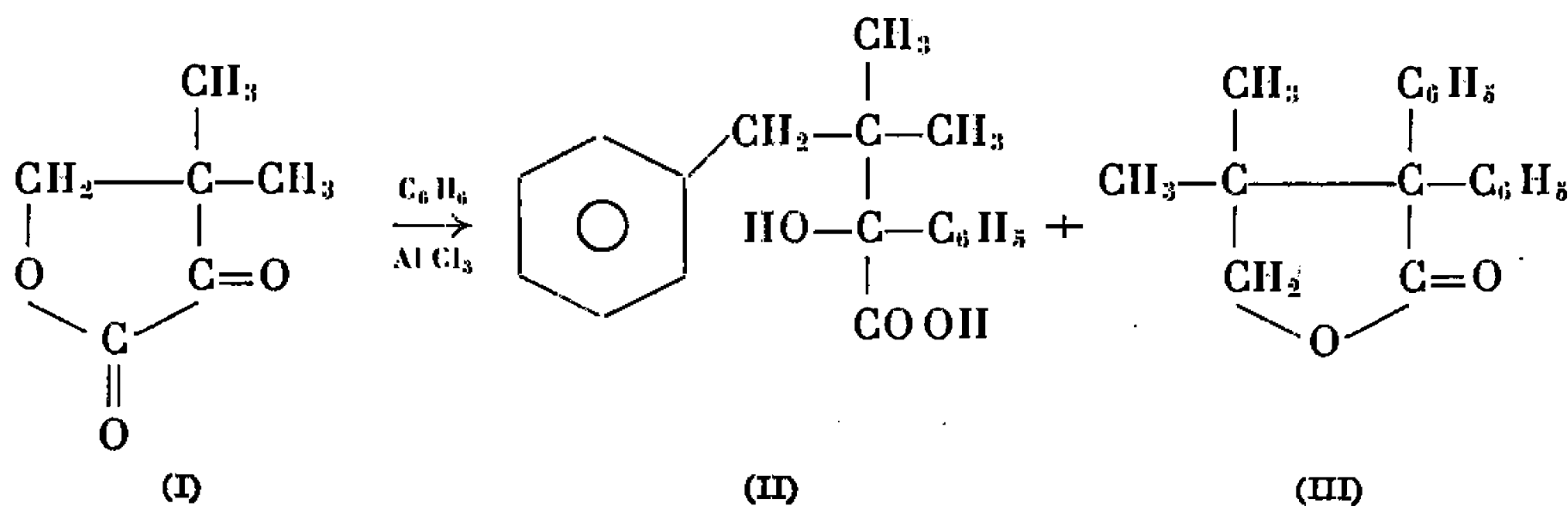
(Laboratoire de Chimie organique générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)



CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'oxo-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène.* Note (\*) de M<sup>me</sup> COLETTE BROQUET et M. JEAN BEDIN, présentée par M. Georges Champetier.

Dans l'action de l'oxo-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène en présence de  $\text{AlCl}_3$ , la fonction cétone intervient et l'on obtient comme produit principal le diphényl-2.2, diméthyl-3.3 butanolide-1.4 et une faible proportion d'acide hydroxy-2 diphényl-2.4 diméthyl-3.3 butyrique.

Nous avons montré précédemment [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)] que l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 se condense sur les noyaux aromatiques en présence de chlorure d'aluminium en donnant un mélange d'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 aryl-4 butyrique et d'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone. En effectuant dans des conditions analogues la condensation de l'oxo-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène, nous observons un comportement différent résultant de l'intervention de la fonction cétone. Nous obtenons comme produit principal le diphényl-2.2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 (III) (Rdt 60 %) et 10 à 15 % d'acide hydroxy-2 diphényl-2.4 diméthyl-3.3 butyrique (II).



La fonction cétone de l'oxo-2 diméthyl-3.3 butanolide est donc plus réactive vis-à-vis du benzène en présence de  $\text{AlCl}_3$  que ne l'est la fonction lactone. Cette activation d'un carbonyle par l'existence en  $\alpha$  d'une fonction carboxylée a été signalée par J. Wegmann et H. Dahn (<sup>3</sup>) qui ont obtenu par condensation de l'acide  $\alpha$  oxopropionique sur le benzène sous l'action de  $\text{AlCl}_3$ , de l'acide atrolactique et de l'acide  $\alpha$ ,  $\alpha$ -diphénylpropionique.

Dans le cas de l' $\alpha$ -oxolactone (I), on peut supposer que la fonction cétone réagit dans un premier temps pour donner une  $\alpha$ -hydroxy  $\alpha$ -phényllactone non isolée, dans un deuxième temps, deux réactions concurrentes ont lieu : ouverture du cycle lactonique pour conduire à l'acide (II) ou réaction sur l'alcool tertiaire formé, pour donner le diphényl-2.2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4, cette dernière étant prépondérante.



L'oxo-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 (I) a été préparé à partir de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 par oxydation au moyen du N-bromosuccinimide suivant une méthode de P. F. Kruse et coll. (<sup>4</sup>),  $\bar{E}_{1,5}$  115-126°; F 68-70° [litt. 68° (<sup>5</sup>)]; Rdt 65 %.

*Condensation sur le benzène.* — On ajoute en 20 mn à température ambiante 12,8 g d'oxolactone (0,1 M) dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène déthiophéné à un mélange de 30 g de AlCl<sub>3</sub> (0,3 M) dans 150 cm<sup>3</sup> de benzène. On chauffe à reflux pendant 4 h 30 mn.

Après refroidissement, on verse dans un mélange de glace et de HCl. Après décantation de la couche benzénique, on extrait à l'éther. On lave le tout à l'eau, puis à la soude 10 %.

De la phase aqueuse alcaline, on isole après les traitements habituels, l'acide hydroxy-2 diphenyl-2.4 diméthyl-3.3 butyrique (II) (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>), huile visqueuse :  $\bar{E}_{0,1}$  128-131° qui cristallise en prismes blancs, F 129° (éther de pétrole, 35-70°); Rdt 10 à 15 %.

Analyse : C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, calculé %, C 76,12; H 7,10; trouvé %, C 75,81; H 7,30.

La phase neutre fournit à la distillation le diphenyl-2.2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 (III) (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>),  $\bar{E}_{0,01}$  130-131°; huile visqueuse qui cristallise, F 120°, prismes blancs (alcool); Rdt 60 %.

Analyse : C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, calculé %, C 81,27; H 6,82; trouvé %, C 81,17; H 6,96.

La structure de ces deux composés a été vérifiée par leur spectre infra-rouge et R. M. N. et par leur comportement chimique.

#### A. Acide hydroxy-2 diphenyl-2.4 diméthyl-3.3 butyrique.

*Ester méthylique* (IV) (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>), liquide,  $\bar{E}_{1,7}$  135-137°;  $n_D^{16}$  1,5173.

Analyse : C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, calculé %, C 76,40; H 7,43; trouvé %, C 76,11; H 7,62.

C'est un acide  $\alpha$ -hydroxylé à fonction alcool tertiaire. Son oxydation ménagée donne une cétone.

La diphenyl-1.3 diméthyl-2.2 propanone-1 (V) C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O a été obtenue en traitant l'acide alcool par du tétracétate de plomb préparé *in situ* suivant la méthode décrite par E. R. Bockstaller (<sup>6</sup>). La cétone cristallise après distillation,  $\bar{E}_{0,01}$  118°;  $n_D^{17}$  1,5662; F 46°.

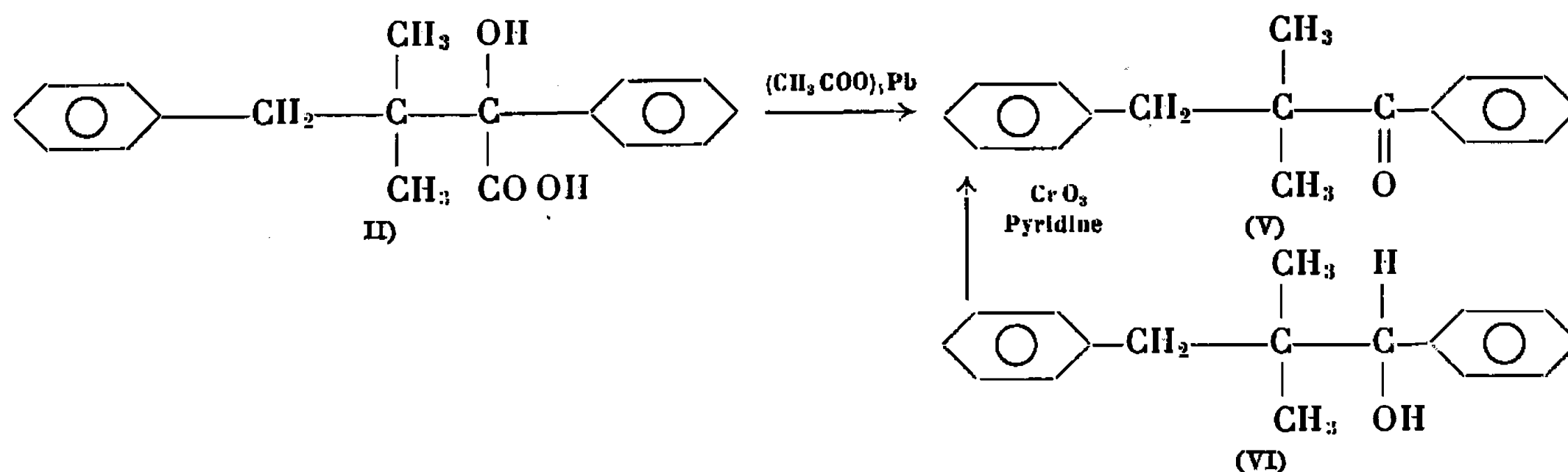
Analyse : C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O, calculé %, C 85,67; H 7,61; trouvé %, C 85,57; H 7,78.

Oxime, F 181° (alcool).

Nous avons réalisé la synthèse de cette cétone (V) de la manière suivante : la condensation de l'aldéhyde phényl-3 diméthyl-2.2 propionique, déjà obtenu par l'un de nous (<sup>1</sup>) sur le bromure de phénylmagnésium conduit au diphenyl-1.3 diméthyl-2.2 propanol-1 (C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O) (VI),  $\bar{E}_{0,03}$  135-137°.



L'oxydation ménagée par  $\text{CrO}_3$  dans la pyridine suivant la méthode décrite par G. L. Poos et coll. (7) a permis d'obtenir la cétone (V).



### B. Diphényl-2.2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4.

**Réduction :** L'action de  $\text{LiAlH}_4$  dans le T. H. F. à ébullition pendant 10 h a conduit au diphényl-2.2 diméthyl-3.3 butanediol-1.4 (VII) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ), F 96-97°, prismes blancs (éther de pétrole, 100-130); Rdt 90 %.

Analyse :  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , calculé %, C 80,07; H 8,21; trouvé %, C 80,26; H 8,56.

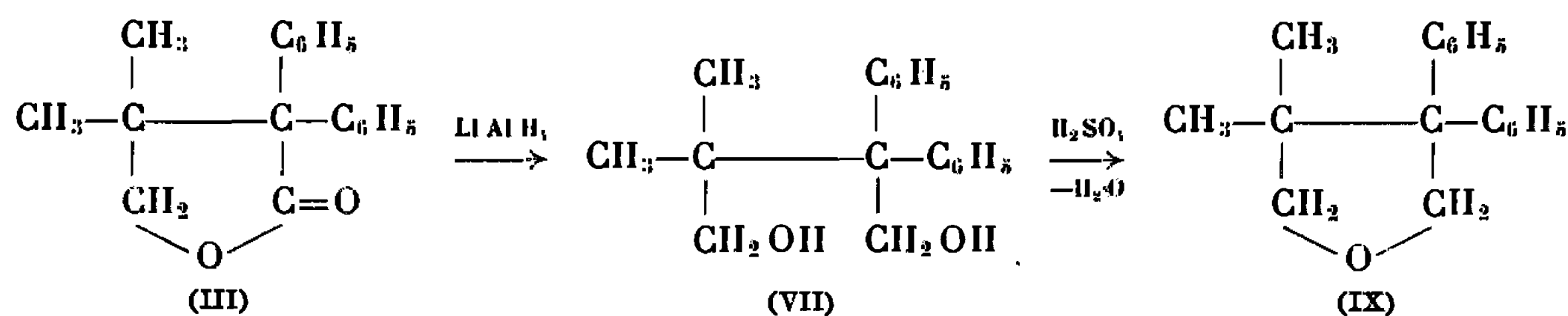
Le diol (VII)-donne un dérivé diacétylé (VIII)  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$  par ébullition dans l'anhydride acétique, É<sub>0,3</sub> 125-128°, huile très visqueuse.

Analyse :  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$ , calculé %, C 74,64; H 7,40; trouvé %, C 74,28; H 7,20.

**Déshydratation du diol :** Elle se fait par chauffage à reflux dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 25 % pendant 5 h et donne le diphényl-3.3 diméthyl-4.4. Tétrahydrofuranne (IX) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$ ), F 86-87°, prismes blancs (alcool aqueux); Rdt 75%

Analyse :  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$ , calculé %, C 85,60; H 8,00; trouvé %, C 85,30; H 8,40.

Le furanne est accompagné d'une petite proportion de carbure diénique non isolable à l'état pur.



(\*) Séance du 20 juin 1966.

(1) M<sup>me</sup> C. BROQUET et R. QUELET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1882.

(2) M<sup>me</sup> C. BROQUET et J. BEDIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1335.

(3) J. WEGMANN et H. DAIN, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 415.

(4) P. F. KRUSE Jr, N. GEURKINK et K. L. GRIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5796.

(5) S. H. LIPTON et F. M. STRONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2364.

(6) E. R. BOCKSTAHLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3760.

(7) G. L. POOS et CH. SORRETT et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 442.

(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.)







*ERRATUMS.*

—

(*Comptes rendus* du 3 janvier 1966.)

Note présentée le 8 décembre 1965, de MM. *Jacques Gelas* et *René Rambaud*, Acétals cycliques du glycérol. Étude par résonance magnétique nucléaire :

Page 128, dernière ligne, *au lieu de 4,87, lire 4,97.*

» 129, 16<sup>e</sup> ligne, *au lieu de 4,86 lire 4,96.*









*ERRATUMS.*

---

(*Comptes rendus* du 2 mai 1966.)

Note présentée le 18 avril 1966, de MM. *Jean-Marie Leroy* et *Gabriel Tridot*, Sur la présence de l'ion  $\text{UO}_2^+$  dans les systèmes : uranium-oxygène et uranium-oxygène-calcium :

Page 1376, 27<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* la configuration 5  $f^1$ , *lire* la configuration 6  $d^1$ .

---







**FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE DEUXIÈME.**







# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

### TABLES DU TOME 262.

JANVIER-JUIN 1966.

#### SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

#### I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

	Pages.		Pages.
<b>Chimie physique.</b>			
— Osmose et pression osmotique; par M. <i>Jacques Duclaux</i> et M <sup>me</sup> <i>Charlolle Cohn</i> .....	1	— Action des métaux étrangers divisés sur la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène; par MM. <i>Werner Verhoeven</i> et <i>Bernard Delmon</i> .....	30
— Équation de la vague polarographique catalytique; par M. <i>Aurelian Călușaru</i> .....	4	— Sur les conformations préférentielles des diformylbenzènes et des diformylthiophènes; par MM. <i>Henri Lumbroso</i> , <i>Daniel-Marcel Berlin</i> , <i>Max Robba</i> et <i>Bernard Roques</i> ...	33
— Influence de la concentration sur le pouvoir thermoélectrique initial du mélange NO <sub>2</sub> Ag-NO <sub>2</sub> Tl fondu; par M <sup>me</sup> <i>Josette Dupuy</i> .....	8	— Détermination microcalorimétrique des enthalpies d'addition du brome sur les alcènes; par M. <i>Yves Ozias</i> .....	36
— Étude thermodynamique des systèmes ternaires par voie électrochimique : le mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de potassium; par M. <i>Jacky Guion</i> .....	11	— Substitution du molybdène par le vanadium tétravalent dans l'acide phospho-12-molybdique; par M. <i>Pierre Souchay</i> et M <sup>lle</sup> <i>Geneviève Bertho</i> ...	40
— Étude du début du frittage du bioxyde d'uranium; par MM. <i>Jean-Jacques Bacmann</i> , <i>Georges Cizeron</i> et <i>Roger Delmas</i> .....	14	— Diffusion des électrolytes; par M. <i>Clément Courty</i> .....	42
— Actions comparées de l'adénine et de l'imidazole sur la scission hydrolytique du phtalimide; par M <sup>me</sup> <i>Simone Champy-Halem</i> .....	18	— Réalisation d'un dispositif permettant l'agitation des solutions dans un microcalorimètre E. Calvet; par M. <i>Pierre Leydel</i> .....	46
— Étude de fréquences infrarouges caractéristiques du groupement (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NP; par M <sup>lle</sup> <i>Françoise Héral</i> .....	22	— Étude par absorption infrarouge d'un nitrate double de lantane et de magnésium entre 4 000 et 1250 cm <sup>-1</sup> ; par MM. <i>Michel Deleplanque</i> , <i>André Kahane</i> et <i>Alberto Serra</i> .....	48
— Étude par résonance magnétique nucléaire de l'autoassociation de quelques thiols aliphatiques; par M <sup>lle</sup> <i>Marie-Madeleine Rousselot</i> ...	26	— Sur la structure atomique des coques; par M. <i>Albert Lermusiaux</i> .....	52
— Spectre de fluorescence du radical benzyle piégé à basse température		— Autoassociation par liaison pont-hydrogène de quelques alcynes-1 renfermant un atome métalloïdique	56



	Pages.		Pages.
en $\alpha$ ou $\beta$ du groupement éthyne : étude par spectroscopie infrarouge; par MM. <i>Bruno Wojtkowiak</i> et <i>Claude Laurgeau</i> .....	59	— La séparation des isomères géométriques par l'aéromatographie; par M. <i>Plutarque Papaïoannou</i> ...	385
— Étude thermodynamique des systèmes ternaires par voie électrochimique : le mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de sodium; par M. <i>Jacky Guion</i> .....	169	— Effet de la substitution isotopique hydrogène-déutérium sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge; par M. <i>Pierre Jouve</i> .....	441
— Sur la dismutation de sous-oxydes de manganèse en bioxyde; par MM. <i>Lucjan Balewski</i> , <i>Jean Brenet</i> et <i>Gérard Coeffier</i> .....	172	— Étude de l'effet d'un recuit dans l'oxygène pendant un an à 500°C, sur les propriétés de résistance à la traction de l'alliage Zr-0,5 % Cu-0,5 % W; par MM. <i>Gustaf Östberg</i> et <i>Robby Attermo</i> .....	444
— Cinétique de l'échange ionique sur un échangeur d'ions minéral, le phosphate de zirconium; par MM. <i>Jean-Yves Ollivier</i> et <i>Tivadar Kikindai</i> .....	175	— Diffusion des électrolytes partiellement dissociés et conséquence; par M. <i>Clément Courty</i> .....	517
— Détermination des sites actifs du noir de carbone par réaction avec les radicaux isobutyronitriles marqués au carbone 14; par M. <i>Jean-Baptiste Donnel</i> , M <sup>lle</sup> <i>Louise-Anne Libis</i> , MM. <i>Roland Furstenberger</i> et <i>Gérard Riess</i> .....	178	— Formation de l'ion complexe $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$ à partir de mélanges de solutions de Cr(VI) et d'acide éthylène-dinitrilotétracétique en milieu acide; par MM. <i>Pierre Fouchecourt</i> et <i>Pierre Belin</i> .....	605
— Erratums relatifs à une Note de MM. <i>Henri Lumbroso</i> et <i>Paul Pastour</i> (t. 261, 1965, p. 1279), intitulée : Sur les conformations du diformyl-2.5 thiophène et du bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophène.....	237	— Conductibilité et association des bromures et iodures d'alkylammonium dans l'eau à 25°C; par M <sup>me</sup> <i>Marie-Claude Justice</i> et M. <i>Jean-Claude Justice</i> .....	608
— La dissociation des phénols dans l'acétonitrile; par M. <i>Jean Juillard</i> ...	241	— Conductibilité du bromure de tétrapropyl ammonium à 25°C dans des mélanges eau-glycocolle et eau $\beta$ -alanine; par M. <i>Claude Treiner</i> ...	612
— Étude cryométrique de la structure de la cryolithe liquide et dissoute (cryométrie dans le chlorure de baryum); par MM. <i>Georges Petit</i> et <i>Ngo Tuang</i> .....	243	— Propriétés thermodynamiques du mélange de sels fondus $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ ; par MM. <i>Yoshio Nakamura</i> et <i>Jean Brenet</i> .....	673
— Mesures directes des chaleurs spécifiques des liquides à volume constant; par MM. <i>Fritz Steckel</i> et <i>André Cagnasso</i> .....	246	— Équation de la vague polarographique catalytique de substances organiques à molécules complexes; par M. <i>Aurelian Călușaru</i> .....	676
— Spectre infrarouge polarisé de l'iododurène monocristallin; par MM. <i>Marc Sanquer</i> et <i>Jean Meinel</i> ...	301	— Étude par résonance paramagnétique électronique des radicaux formés par irradiation $\gamma$ à 77°K de composés nitrés; par M. <i>Claude Chachaty</i> ...	680
— Étude de l'autoassociation du cyanoéthylène par spectroscopie infrarouge, par MM. <i>Bruno Wojtkowiak</i> et <i>Guy Cornu</i> .....	305	— Sur les spectres d'absorption de l'eau de différents pH ayant été exposée aux ultrasons en présence d'air; par M. <i>Henri Gueguen</i> .....	684
— Sur la présence des électrons libres en solution. Vérification expérimentale de la dissociation de l'hydrogène dissous en protons et électrons; par M. <i>Mathieu Marinesco</i> ...	307	— Réactivité des méthyl-2 méthyl-4 <i>l</i> -butyl-4 thiazoles et de la méthyl-4 pyridine vis-à-vis des radicaux libres phényle; par MM. <i>Henri J. M. Dou</i> et <i>Jacques Metzger</i> .....	687
— Spectre d'absorption infrarouge des polymères des molécules d'hydracides HCl et HBr; par MM. <i>Hai Vu</i> , <i>Merle-Robert Atwood</i> et <i>Michel Jean-Louis</i> .....	311	— Extension de la théorie électrostatique du champ cristallin; par M. <i>Jacques P. Suchel</i> .....	689
— Dispersion rotatoire et configuration de quelques complexes du cuivre et du nickel avec des $\alpha$ -aminoacides; par M. <i>François Plicque</i> .....	381	— Détermination des grandeurs thermodynamiques relatives aux formations des complexes cadmium-glycylglycine de formes 1 : 1 et 1 : 2; par M <sup>lle</sup> <i>Jacqueline Vaissermann</i> ...	692
		— Sur l'importance de la température de début de ramollissement des verres pour l'interprétation des propriétés	



	Pages.		Pages.
diélectriques des halogéno- $\alpha$ alcanes, par MM. <i>Guy Martin</i> et <i>Jean Meinel</i> .....	695	— Étude par résonance magnétique nu- cléaire à haute résolution du gaz inclus dans une série d'anthracites naturels; par M <sup>me</sup> <i>Sonia Gradzljaj</i> et M. <i>Jacques Conard</i> .....	1213
— Étude de la susceptibilité magnétique du tellure; par MM. <i>Georges Urbain</i> et <i>Erich Übelacker</i> .....	699	— Contribution à l'étude de la solubilité du carbonate de calcium; par MM. <i>Gaston Grèzes</i> et <i>Michel Bassel</i> ...	1217
— Étude par résonance paramagnétique électronique de la radiolyse du té- tranitrométhane à 77°K; par MM. <i>Claude Chachaty</i> et <i>Charles Rosilio</i> .	789	— Sur les interactions entre diverses bases organiques et l'alcool méthy- lique ou le phénol; par MM. <i>Claude</i> <i>Pigenet</i> et <i>Henri Lumbroso</i> .....	1221
— Étude de la phase Fe <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> dans son état paramagnétique; par MM. <i>Erich</i> <i>Übelacker</i> et <i>Pierre Lecocq</i> .....	793	— Absorption infrarouge de HCl piégé dans des matrices solides; par MM. <i>Louis-Claude Brunel</i> et <i>Maurice</i> <i>Peyron</i> .....	1297
— Étude de la conductibilité électrique du mélange nitrate d'argent-nitrate de thallium fondu; par M. <i>Serge Brillant</i>	865	— Étude magnétooptique de l'isomé- rie <i>cis-trans</i> dans quelques acides et esters $\alpha$ -éthyléniques aliphatiques; par M <sup>me</sup> <i>Paule Castan</i> et M. <i>Jean-</i> <i>François Labarre</i> .....	1301
— Influence de l'acide bromhydrique sur la combustion de basse température du néopentane; par MM. <i>Stanislas</i> <i>Anlonik</i> et <i>Michel Lucquin</i> .....	869	— Chimisorption et démouillage. Étude du système silice-bromure de hexa- décyropyridinium-eau; par M <sup>me</sup> <i>Lis-</i> <i>belh Ter-Minassian-Saraga</i> .....	1304
— Sur la dimérisation et la polymérisa- tion de quelques diènes disubstitués à l'état cristallisé sous l'action des rayons ultraviolets et $\gamma$ ; par MM. <i>Adolphe Chapiro</i> , <i>Meir Lahav</i> et <i>Gerhardl M. J. Schmidt</i> .....	872	— Étude de l'état triplet de la purine, des nucléosides puriques et des acides aminés aromatiques en solu- tion aqueuse congelée; par MM. <i>Claude Hélène</i> , <i>René Santus</i> et <i>Ma-</i> <i>rius Ptak</i> .....	1349
— Comportement de la glycylglycine et de ses complexes avec le cadmium dans des milieux partiellement aqueux; par M <sup>lle</sup> <i>Jacqueline Vaisser-</i> <i>mann</i> .....	875	— Sur la cinétique et le mécanisme de réaction du nickel avec l'oxygène aux températures élevées; par M <sup>me</sup> <i>Laure Berry</i> et M. <i>Jean Païdassi</i> .	1353
— Constantes de dissociation et structure de l'acide pipéridine carboxylique-2; par M <sup>me</sup> <i>Andrée Arbus</i> et M. <i>Claude</i> <i>Tissier</i> .....	879	— Détermination de l'association du bromure de tétraéthyl-ammonium dans des mélanges eau-glycocolle à 25°C par mesures de conductibi- lité; par M. <i>Claude Treiner</i> .....	1405
— Fréquence et intensité d'absorption de la vibration de valence B—H dans les N-alcoylborazines; par MM. <i>Maurice Padeloup</i> , <i>Robert Wolf</i> et <i>Jean-Pierre Laurent</i> .....	894	— Décroissance de l'activité réductrice dans un courant d'hydrogène activé. Nouvelles indications en faveur de l'existence d'une molécule excitée en vibration; par M. <i>Jacques Viller-</i> <i>maux</i> .....	1409
— Catalyse sur polychélates; par M <sup>me</sup> <i>Jacqueline Gallard-Nechtschein</i> , MM. <i>Robert Salle</i> et <i>Philippe Traynard</i> .	949	— Résonance paramagnétique du com- plexe à transfert de charge dimé- thylaniline-chloranile; par MM. <i>J.</i> <i>J. André</i> et <i>Gilbert Weill</i> .....	1413
— L'oxyde de tungstène WO <sub>2,72</sub> est un oxyde stœchiométrique; par MM. <i>Jean-Francis Marucco</i> et <i>Paul Ger-</i> <i>danian</i> .....	1037	— Étude par résonance magnétique nu- cléaire d'effets intermoléculaires dans quelques thiols aliphatiques; par M <sup>lle</sup> <i>Marie-Madeleine Rousselot</i> et M <sup>me</sup> <i>Maryvonne Martin</i> .....	1445
— Sur quelques propriétés (pouvoir rota- toire magnétique, susceptibilité ma- gnétique, réfraction) des cycles pen- tagonaux oxygénés du bore; par MM. <i>Jean-Pierre Laurent</i> et <i>Jean-</i> <i>Pierre Bonnet</i> .....	1109	— Méthode de mesure de la permittivité des liquides polaires; par M. <i>Pierre</i> <i>Boyer</i> .....	1449
— Susceptibilité diamagnétique de quel- ques composés du phosphore tétra- coordonné du type OP (X, Y, Z); par M. <i>Daniel Voigt</i> , M <sup>me</sup> <i>Marie-</i> <i>Claire Labarre</i> et M. <i>Louis Fournes</i> .	1113	— Mesures de la chaleur spécifique de l'oxyde de béryllium et de l'oxyde de calcium à basses températures; par M. <i>Eberhard Gmelin</i> .....	1452
— Détermination et étude thermodyna- mique du liquidus du système nitra- te de potassium-nitrate de calcium; par M. <i>Yves Doucel</i> et M <sup>lle</sup> <i>Catherine</i> <i>Vattel</i> .....	1181		



	Pages.		Pages.
— Sur la détermination du point de charge nulle des tectosilicates en milieu aqueux; par M. <i>Jean Cases</i> .....	1456	pyrrol; par MM. <i>Gennaro Dascola, D. Camillo Giori, Vittorio Varacea et Luigi Chierici</i> .....	1617
— Contribution à l'établissement d'une systématique de susceptibilités diamagnétiques de liaison dans la chimie du phosphore; par MM. <i>Paul Pascal, Daniel Voigl, M<sup>me</sup> Marie-Claire Labarre et M. Louis Fournès</i> .....	1481	— Perturbation des vibrations infrarouges de valence $\nu$ (CH). : (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O et composés organophosphorés; par M. <i>René Freymann</i> .....	1620
— Photolyse-éclair du sous-oxyde de carbone; par M. <i>Claude Devillers</i> .....	1485	— Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du méthyle de composés organophosphorés : Groupement CH <sub>3</sub> OP; par M <sup>lle</sup> <i>Françoise Hérail</i> .....	1624
— Sur la viscosité dynamique de quelques macromolécules, en liaison avec leurs propriétés visco-élastiques; par MM. <i>Constantin Salceanu et Constantin Velceanu</i> .....	1489	— Variations du coefficient de dilatation linéaire de deux variétés de wüstite solide et ordre de leur transformation mutuelle; par M. <i>Claude Carel</i> .....	1627
— Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des groupements CH <sub>3</sub> P, CH <sub>3</sub> SP, CH <sub>3</sub> SeP; par M <sup>lle</sup> <i>Françoise Hérail</i> .....	1493	— Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde de cérium dans différents fluorures et chlorures alcalins fondus; par M. <i>Pierre Mergaull et M<sup>me</sup> Jocelyne Garbarz-Olivier</i> .....	1631
— Étude par résonance magnétique nucléaire large bande du furanne cristallisé; par M <sup>lle</sup> <i>Françoise Friedl</i> .....	1497	— Diagramme de solubilité du système benzène- <i>n</i> -heptane et étude de ses fonctions thermodynamiques; par MM. <i>Bernard Loiseleur, Paul Clechel et Jean-Claude Merlin</i> .....	1635
— Contribution à l'étude polarographique des chélates formés par le L-tryptophane et les métaux : plomb, cuivre et cadmium; par M <sup>lle</sup> <i>Marguerite Quintin et M. René Foglizzo</i> .....	1500	— Calcul semi-empirique de l'énergie de dispersion d'un liquide; par MM. <i>Jean Barriol et Philippe de Montgolfer</i> .....	1638
— Constante diélectrique et moment dipolaire des liquides associés par liaisons hydrogène. Modification simple de la relation de Debye; par M. A. <i>Bernard-Lindenberg</i> .....	1504	— Étude magnétique de la liaison (P.O) dans quelques molécules du type OP (X, Y, Z); par MM. <i>Paul Pascal, Daniel Voigl, M<sup>me</sup> Marie-Claire Labarre et M. Louis Fournès</i> .....	1733
— Chimiluminescences dans les réactions de la molécule N <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> ) sur le benzène et le toluène à la température de 77°K; par M <sup>lle</sup> <i>Odile Dessaux, MM. Pierre Goudmand et Guy Pan- netier</i> .....	1508	— Sur l'absorption de l'oxyde de carbone sur la face (110) du nickel; par M. <i>Denis Abel Degras</i> .....	1737
— Sur l'origine de la brisure de la courbe d'Arrhenius traduisant la cinétique de la réaction du nickel avec l'oxygène aux températures élevées; par M. <i>Jean Païdassi et M<sup>me</sup> Laure Berry</i> .....	1553	— Sur la conformation des esters thioniques; par MM. <i>Henri Lumbroso et Pierre Reynaud</i> .....	1739
— Étude par diffusion de la lumière du degré d'agglomération de noirs de carbone pour caoutchouc; par MM. <i>Jean-Baptiste Donnel, Claude Eckhardt, Paul Horn, Samuel Premilat et Andries Voel</i> .....	1557	— Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde cuivrique dans certains chlorures et fluorures alcalins fondus; par MM. <i>Pierre Mergaull et Philippe Bruat</i> .....	1743
— Essais d'analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles sur les groupes de surface du carbone; par M. <i>René Vignaud</i> .....	1609	— Sur le mécanisme de l'oxydation des alliages zirconium-cuivre dans l'anhydride carbonique aux températures élevées; par MM. <i>Raymond Darras, Henri Loriers, Pierre Baque et Roger Caillat</i> .....	1747
— Étude de la chimie sous rayonnement de l'ammoniac, particulièrement en vue de la formation d'hydrazine; par M. <i>Gilbert Gaussens</i> .....	1613	— Susceptibilité magnétique et anisotropie optique des bases puriques et pyrimidiques; par MM. <i>Georges Fourche, Adolphe Pacault, Pierre Bothorel et Jean Hoarau</i> .....	1813
— Résonance paramagnétique électronique des radicaux libres créés lors de la formation des noirs d'oxy-		— Désorption gaz-solide : considération sur le facteur préexponentiel; par MM. <i>Georges Armand et Jean Lapujoulade</i> .....	1817
		— Étude de l'absorption et de la désorption de l'eau par les carbones; par	



	Pages.		Pages.
MM. François-Michel Lang et Hervé Goenvec .....	1820	spécifiques de l'oxygène dans les oxydes $UO_{2+x}$ , au voisinage de $UO_2$ ; par MM. Paul Gerdanian et Maurice Dodé.....	796
— Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome trivalent et des oxydes de baryum et de nickel dissous dans certains chlorures et fluorures alcalins fondus; par M. Pierre Mergault, M <sup>lles</sup> Louise Collrel et Roberte Mozon.....	1824	— Conductivité électrique des produits de combustion d'un mélange propane-air; par MM. Jacques Brossard et Jean Roux.....	1185
— Détermination microcalorimétrique des chaleurs de dilution du 2.3-butanediol, de l'éthylène-glycol, du 1.2-propanediol et du glycérol; par M. Léo Goudard.....	1827	— Utilisation des ultrasons pour la mesure des pressions de vapeur de produits solides hydratés; par MM. Maurice Bachelet et Jacky Huguet.	1308
— Étude du bore polycristallin et amorphe par résonance paramagnétique électronique; par MM. Jean-Jacques Koulmann et Pierre Taglang.	1830	ÉLECTROCHIMIE. — Étude de la distribution du courant à une électrode monotubulaire à triple contact; par MM. Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Eugène Levarl, Arthur A. Pilla et M <sup>me</sup> Évelyne Nakaehe.....	63
— Adsorption simultanée par les tamis moléculaires de mélanges de carbures d'hydrogène et alcools aliphatiques en solution; par MM. André Laurent et Lucien Bonnetain.....	1834	— Étude voltammétrique de l'hexamétapol(HMPT). Choix d'électrodes de référence et détermination du domaine d'électroactivité dans le cas d'une électrode de platine tournante; par MM. Jacques-Émile Dubois, Pierre-Camille Lacaze et Albert Marie de Ficquelmont.....	181
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — Expression du facteur de ramification dans le cas des chaînes peu ramifiées; par M <sup>lle</sup> Marie-Odile Euverte et M. Jean Drillat.....	882	— Id. Déplacement des courbes cathodiques en fonction de la concentration en eau dans le cas d'une électrode de platine tournante; par MM. Jacques-Émile Dubois, Pierre-Camille Lacaze et Albert Marie de Ficquelmont.....	249
— Lois empiriques de vitesse dans les réactions hypergoliques du type liquide-solide; par MM. Michel L. Bernard, Michel Granet et M <sup>lle</sup> Danièle Veyssière.....	1641	— Étude de la conductibilité électrique des nitrates d'argent et de thallium fondus; par M. Serge Brillant.....	447
— Étude de l'ablation de combustibles solides par l'acide nitrique concentré. Résultats obtenus dans des conditions normales de température et de pression; par MM. Michel L. Bernard, Max Auzanneau et Pierre Joulain.....	1754	— Étude cinétique de la réaction d'électrode ion cadmium. Amalgame de cadmium par la méthode coulstatique; par M <sup>lle</sup> Antoinette Hamelin.....	520
— Id. par l'acide nitrique liquide concentré. Interprétation de la loi d'ablation aux faibles vitesses d'écoulement; par MM. Michel L. Bernard, Max Auzanneau et Pierre Joulain.	1837	— Contribution à l'étude expérimentale de l'oxydoréduction des sels de fer dans l'éthanenitrile; par MM. Paul Champion, Guy Raffard et Jean Royon.....	523
CATALYSE. — Sur la préparation de catalyseurs par lyophilisation; par M <sup>me</sup> Annie Amariglio, MM. Henri Amariglio et Xavier Duval.....	1227	— Conductibilité électrique dans le système oxyde de hafnium-oxyde d'yttrium à haute température; par MM. Jean Besson, Charles Deportes et Guy Robert.....	527
PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — Étude du régime de la condensation d'un plasma froid (Ti, A, O)* dans un mécanisme de pulvérisation cathodique réactive; par MM. Paul Van Den Berghe, Bernard Laville Saint-Martin, Michel Samirant et Guy Perny.....	1750	— Propriétés électriques de zircons contenant de la magnésie; par MM. Michel Guillou, Jacques Millet, M <sup>mes</sup> Monique Asquiedge, Nicole Busson, Michelle Jacquin et Solange Palous.....	616
— Théorie phénoménologique de la pulvérisation cathodique réactive; par MM. Guy Perny, Michel Samirant et Bernard Laville Saint-Martin..	1841	— Sur une curieuse discontinuité de polarisation cathodique du platine, du palladium et du nickel par l'hydrogène; par MM. Luc-Henry Collet et Bernard Grolleau.....	620
THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — Mesure directe, à 1100°C, des enthalpies			



	Pages.		Pages.
— Sur l'impédance de diffusion en basse fréquence; par M. <i>Daniel Schuhmann</i> .....	624	— Contribution à l'étude du dosage conductimétrique du bioxyde de carbone; par MM. <i>Michel Basset, Jean Boyon</i> et M <sup>lle</sup> <i>Nicole Tardy</i> ..	1758
— Étude polarographique du trichloroéthylétain; par M <sup>lle</sup> <i>Marguerite Devaud</i> .....	702	— La diffusion « Karpen » au contact métal-électrolyte et la thermodynamique; par M. <i>Mathieu Marinesco</i> ..	1762
— Étude de la convection naturelle en solutions concentrées : relation entre la hauteur d'une électrode verticale et le courant limite de diffusion; par M. <i>Michel Daguenet</i> ..	706	MAGNÉTOCHIMIE. — Dispersion rotatoire magnétique dans les régions d'absorption de combinaisons organiques; par MM. <i>Bernard Briat</i> et <i>Michel Le Liboux</i> .....	803
— Les processus initiaux du dépôt cathodique de nickel; par MM. <i>Jean Besson, Jacques Guilton</i> et <i>Jean Valignat</i> .....	800	PHOTOCHEMIE. — Étude des mécanismes électroniques induits par excitation optique de dérivés spiropyranes : Expériences de luminescence; par MM. <i>Claude Balny</i> et <i>Pierre Douzou</i> ..	1235
— Sur les possibilités du dosage des groupes de surface du carbone par l'iodure de potassium en milieu diméthylformamide; par M. <i>René Vignaud</i> .....	952	— Id. Expérimentation optique et magnétique; par MM. <i>Claude Balny, René Santus</i> et <i>Pierre Douzou</i> .....	1311
— Étude de quelques complexes mercuriques dans le diméthylformamide; par M <sup>me</sup> <i>Mylène Bréant</i> et M. <i>Nguyen Van Kiel</i> .....	955	SPECTROCHIMIE. — Analyse rotationnelle des bandes (4,0) et (5,0) des systèmes ( $^2\Sigma^+ - ^2H_{1/2}$ ) et ( $^2\Sigma^+ - ^2H_{3/2}$ ) du radical libre $HCl^+$ ; par MM. <i>Louis Marsigny</i> et <i>Jacques Ferran</i> ..	531
— Sur les très faibles courants électrolytiques; par M. <i>Clément Courty</i> ....	1041	— Variation de la longueur d'onde d'excitation de fluorescence des solutions aqueuses d'aniline; par MM. <i>Claude Gerey</i> et <i>Bernard Pouyet</i> .....	885
— Sur une électrode à hydrogène anionique; par MM. <i>Arnost Bergstein, Jean Besson</i> et <i>Jean Spitz</i> .....	1044	— Étude par spectroscopie infrarouge des rotations de l'ammoniac en solution; par MM. <i>Jacques Corset, Pham Van Huong</i> et <i>Jean Lascombe</i> .....	959
— Sur une transformation conforme permettant de représenter l'impédance des électrodes poreuses; par MM. <i>Philippe Brouillet, Alfred Grund, Fernand Jolas</i> et <i>Robert Mellet</i> ...	1116	RADIOCHIMIE. — Contribution à l'étude de l'oxalate de protactinium; par MM. <i>Roland Muxart, Robert Guillaumont</i> et <i>Jacques Vernois</i> .....	888
— Contribution à l'étude du pouvoir thermoélectrique initial du mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium fondu; par M. <i>Roger Connan</i> , M <sup>me</sup> <i>Josette Dupuy</i> et M. <i>Jean Brenet</i> ..	1120	— Id. de composés peroxydés du protactinium en milieu basique; par M <sup>me</sup> <i>Tatiana Stchouzkoy</i> , MM. <i>Roland Muxart</i> <i>Georges Bouissières</i> ...	1845
— Étude du transfert de masse au cours de l'électrocristallisation du cuivre; par M <sup>me</sup> <i>Marie-Claude Petit</i> .....	1315	MÉTALLOGRAPHIE. — Influence du soufre sur la recristallisation du cuivre après un fort écrouissage; par M. <i>Jacques Le Héricy</i> .....	253
— Étude expérimentale de la cinétique de corrosion électrochimique de l'amalgame de cuivre par les traces d'oxygène; par M <sup>me</sup> <i>Félisa Chao</i> et M. <i>Max Costa</i> .....	1357	— Attaque thermique d'une sous-structure de l'argent sous atmosphère $H_2-H_2S$ ; par M <sup>me</sup> <i>Janine Perdereau</i> et M. <i>Gordon E. Rhead</i> .....	257
— Contribution au calcul de l'énergie d'excès des mélanges de sels fondus; par M. <i>Yoshio Nakamura</i> .....	1459	— Déformation plastique de l'uranium polycristallin par traction à diverses vitesses, entre 20 et 850°C; par MM. <i>François Jean-Louis</i> et <i>Paul Lacombe</i> .....	315
— Variation à la fusion, et dans l'état liquide, du pouvoir thermoélectrique des halogénures d'argent; par M <sup>me</sup> <i>Josette Dupuy</i> et M. <i>Jean Ruch</i> ..	1512	— Étude par frottement intérieur de la migration du carbone interstitiel dans les alliages fer-aluminium, à haute teneur en aluminium; par MM. <i>Jean Delaplace, Jacques Hillairet</i> et <i>Alain Silvent</i> .....	319
— Oxydation électrochimique des ions perchlorate et nitrate au sein du nitrométhane; par MM. <i>Georges Cauquis</i> et <i>Denis Serve</i> .....	1516	— Enrichissement en nickel et apparition de fer $\gamma$ à l'interface de sul-	
— Diagrammes thermodynamiques d'équilibre de composés aromatiques polyconjugués en milieu organique; par MM. <i>Jacques Périchon, Claude Chevrot</i> et <i>René Buvet</i> .....	1644		



	Pages.		Pages.
— furation d'alliages fer-nickel; par M. <i>François Jamin-Changeart</i> et M <sup>me</sup> <i>Simone Talbot-Besnard</i> .....	323	— et sur la formation d'une porosité importante dans la pellicule d'oxyde; par MM. <i>Franco Vodopivec</i> et <i>Ladislav Kosec</i> .....	1124
— Étude par trainage magnétique du fer pollué par des traces de nickel et irradié aux neutrons; par MM. <i>Pierre Vigier</i> et <i>Pierre Moser</i> .....	327	— Étude de la cinétique de restauration du nickel pur après laminage dans l'azote liquide; par MM. <i>Pierre Merklen</i> et <i>Omourtague Dimitrov</i> ..	1361
— Structure du graphite précipité à partir d'une austénite pure; par M. <i>Paul Gendrel</i> .....	389	— Coefficient de partage des impuretés présentes dans l'aluminium; par MM. <i>Lumir Kuchař</i> et <i>Gilles Revel</i> .	1365
— Influence d'un recuit sur la nature de l'interface d'alliages fer-nickel sulfurés; par M. <i>François Jamin-Changeart</i> et M <sup>me</sup> <i>Simone Talbot-Besnard</i> .....	451	— Stades de diffusion dans un alliage de fer-nickel 50 % irradié aux électrons et aux neutrons; par MM. <i>William Chambron</i> , <i>André Chamberod</i> et <i>Jean Paulevé</i> .....	1417
— Sur les processus de recristallisation du béryllium comprimé parallèlement à l'axe de filage; par MM. <i>Claude Gasc</i> , <i>Jacques Charrier</i> , <i>Serge Sarrazin</i> et <i>Jacques de Fouquet</i> ....	455	— Influence des gaz adsorbés sur la restauration de la dureté superficielle du cuivre; par M <sup>me</sup> <i>Mireille Reig-Fritz</i> .....	1462
— Sur le faciès microfractographique de rupture d'échantillons de fer ex-carbonylé frittés en phase $\gamma$ ; par M. <i>Georges Cizeron</i> et M <sup>me</sup> <i>Monique Oxley</i> .....	534	— Relation entre l'orientation de monocristaux de fer et leur texture de déformation par laminage à la température ambiante. Application au cas des textures de laminage du fer polycristallin; par MM. <i>Richard Penelle</i> et <i>Paul Lacombe</i> .....	1648
— Compression de monocristaux de béryllium parallèlement à l'axe C; par MM. <i>Roger Le Hazif</i> et <i>Jean-Michel Dupouy</i> .....	538	— Influence de la structure sur la variation du frottement intérieur des métaux ferromagnétiques avec l'amplitude des oscillations; par MM. <i>Bernhard F. Rothenstein</i> , <i>Cornet Anghel</i> et <i>Mircea Jupulescu</i> ...	1766
— Étude électrochimique du comportement anodique d'alliages fer-aluminium en milieu sulfurique; par MM. <i>Gérard Pinard-Legry</i> et <i>Jean Montuelle</i> .....	710	— Étude de la résistivité des alliages fer-nickel désordonnés et ordonnés; par MM. <i>André Marchand</i> , <i>Philippe Brosseau</i> et <i>Daniel Dautreppe</i> .....	1770
— Sur la variation avec la température de recuit de l'amortissement interne du nickel fortement déformé; par MM. <i>Bernard Dubois</i> et <i>Omourtague Dimitrov</i> .....	807	— Influence de sollicitations préalables sur la capacité d'amortissement d'un alliage Mg-Zr présentant un phénomène de maclage; par M <sup>me</sup> <i>Élisabeth Plénard</i> et M. <i>André Mena</i> .....	1848
— Action du carbone en solution solide dans le fer de haute pureté sur la mobilité des parois de domaines ferromagnétiques; par M. <i>Gérard Blanc</i> .....	811	— Fragilité du vanadium en atmosphère d'hydrogène à la température ambiante; par MM. <i>Jacques Schmuck</i> et <i>Auguste Clauss</i> .....	1852
— Formation de nuages d'atomes interstitiels autour des alignements de lacunes dans le fer; par MM. <i>Jacques Gouzou</i> et <i>Jean-Marie Dorlot</i> .....	890	PHYSIQUE DU MÉTAL. — Formation de nuages d'atomes interstitiels autour des lacunes dans le fer; par MM. <i>Jacques Gouzou</i> et <i>Jean-Marie Dorlot</i> .....	67
— Effet de la température d'austénitisation sur le comportement au vieillissement après écrouissage des aciers à bas carbone à faible addition de niobium; par M. <i>Pierre Mandry</i> .....	963	— Relation entre les courbes rationnelles de compression et les mécanismes de déformation du béryllium polycristallin; par MM. <i>Claude Gasc</i> et <i>Jacques de Fouquet</i> .....	331
— Influence de la température d'écrouissage et de la pureté du métal sur la restauration de la résistivité électrique du nickel après déformation; par MM. <i>Pierre Merklen</i> et <i>Omourtague Dimitrov</i> .....	967	— Mesure calorimétrique de l'enthalpie de formation et de l'entropie de mise en désordre d'un alliage ternaire dérivant de AuCu par substitution de 5 % de nickel au cuivre; par M. <i>Jean Hertz</i> .....	1652
— Sur l'oxydation superficielle d'un alliage de fer à 0,08 % de bore			



	Pages.		Pages.
<b>THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. —</b>			
— Étude thermodynamique des alliages d'aluminium et d'indium contenant de 1 à 60 at. % d'aluminium; par MM. <i>Georges Massart, Francis Durand et Étienne Bonnier</i> .....	185	— laire de l'uranium dans le monocarbure d'uranium; par MM. <i>Philippe Villaine et Jean-François Marin</i> .....	1660
— Sur la précision des méthodes de tracé des diagrammes d'équilibre de phases des alliages binaires; par MM. <i>Georges Massart, Pierre Desré et Étienne Bonnier</i> .....	265	— La coupe isotherme à température ordinaire du diagramme uranium-carbone-silicium; par MM. <i>Philippe Guinel et Henri Vaugoyeau</i> .....	1856
— Détermination du diagramme d'équilibre de phases et des propriétés thermodynamiques du système Al-Bi; par M <sup>me</sup> <i>Régina Martin-Garin</i> , MM. <i>Georges Massart, Pierre Desré et Étienne Bonnier</i> ..	335	<b>PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. —</b> Étude par diffraction des rayons X de l'action de l'eau sur les fils d'alcool polyvinylique; par M. <i>Philippe Fayet</i> .....	1238
— Mesures calorimétriques de chaleur de dissolution dans l'aluminium et l'étain liquides. Propriétés thermodynamiques du système aluminium-étain; par MM. <i>Bruno Jounel, Jean-Claude Mathieu et Étienne Bonnier</i> .	815	<b>PUYSICOCHEMIE MACROMOLÉCULAIRE. —</b> Conductivité en courant continu des polyanilines oligomères : Influence de l'état acide-base sur la conductivité électronique; par M <sup>me</sup> <i>Marie-Françoise Combarel</i> , MM. <i>Georges Belorgey, Marcel Jozefowicz, Liang-Tsé Yu et René Buvel</i> .....	459
— Détermination électrochimique de l'activité du manganèse et de son interaction avec le fer dans le système Mn-Fe-C saturé en carbone à 1320°C; par MM. <i>Claude Petot, Francis Durand et Étienne Bonnier</i> .	819	— Quelques résultats préliminaires sur le recuit d'un polyoxyéthylène cristallisé en masse; par MM. <i>Pierre Spegl et Antoine Skoulios</i> .....	722
<b>MÉTALLURGIE. —</b> Conditions électrochimique et structurale d'initiation de la fissuration par corrosion sous tension de fils d'acier non allié à 0,8 % C; par M <sup>me</sup> <i>Marcelle Brachet</i> .	261	— Greffage radiochimique à l'étal vitreux; par M. <i>Adolphe Chapiro</i> , M <sup>me</sup> <i>Anna-Maria Jendrychowska-Bonamour</i> et M. <i>Daniel Roussel</i> ...	1132
— Une méthode de détermination des coefficients de partage théoriques. Application au système aluminium-yttrium; par M. <i>Lumir Kuchař</i> ....	393	— Sur le deuxième coefficient du viriel A <sub>2</sub> des solutions benzéniques de polystyrènes de poids moléculaires très bas; par MM. <i>Pierre Callot et Albert Banderet</i> .....	1242
— Influence d'un traitement thermique de régénération sur le comportement à la corrosion sous tension en présence d'hydrogène d'un acier présentant la fragilité de revenu; par M. <i>Ubirajara Quaranta Cabral</i> .	628	<b>CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. —</b> Fixation d'époxyamines optiquement activées sur la cellulose et l'alcool polyvinylique : échangeurs d'ions asymétriques; par M. <i>Éric Selegny</i> , M <sup>me</sup> <i>Jovanka Huguet-Luzaïc</i> et M. <i>Yves Merle</i> .....	71
— Influence de l'oxygène sur la protection anodique par CuSO <sub>4</sub> en milieu sulfurique de l'acier 18-8 hyper-trempé; par MM. <i>Roger J. A. Potvin et Michel Voinov</i> .....	714	— Sur la réaction colorée des polyméthylène-carboxylates d'éthyle en milieu basique; par M. <i>Jean-Marie Rivoalen</i> .....	74
— Ségrégation du cuivre et de l'or au cours de la zone fondue du nickel en nacelle de cuivre refroidie; par MM. <i>Lumir Kuchař et Omourtague Dimitrov</i> .....	718	— Polyélectrolytes et échangeurs d'ions racémiques et optiquement actifs par polycondensation de phénoldiacides succiniques avec le formaldéhyde; par MM. <i>Eric Sélégny, Nguyen Thoai et Michel Vert</i> .....	189
— Déplacement du zirconium <sup>95</sup> Zr au cours de la zone fondue de l'aluminium; par M. <i>Lumir Kuchař</i> .....	1466	— Polymérisation catalysée par le trifluorure de bore dans la série oléique; par M. <i>Mohammad Ali Ghodssi</i> .....	269
— Sur la purification du fer et du zirconium par déplacement d'une zone « transformée »; par MM. <i>Pierre Ailloud et Jean-Paul Langeron</i> ....	1656	— Celluloses à inclusion. Influence de divers modes de préparation sur leur réactivité; par M <sup>me</sup> <i>Josette Sébille-Anthoine</i> .....	339
— Mise en évidence par autoradiographie d'une diffusion intergranu-		— Celluloses à inclusion. Influence du solvant et de la structure de la cellulose sur leur réactivité; par M <sup>me</sup> <i>Josette Sébille-Anthoine</i> .....	397



	Pages.		Pages.
— Sur les réactions de déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle par les amides N-disubstitués; par M. <i>Henri Luthereau</i> .....	400	CHIMIE COLLOÏDALE. — Dosage d'un halogénure d'alkyl-triméthyl-ammonium à l'aide du microcoacervat obtenu par action de l'iode sur ce sel; par M. <i>Bernard Baleux</i> , M <sup>me</sup> <i>Josette Chuillon</i> , MM. <i>Patrick Graf-fin</i> et <i>Jean Guastalla</i> .....	1135
— Sur la préparation de polyesters de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' par polyacylation pyridinée de divers diols; par M. <i>Henri Valot</i> ....	403	CHIMIE DES COMPLEXES. — Hydrolyse photochimique et thermique de l'anion pentachloropyridinoiridate; par M. <i>Marcel Delépine</i> † et M <sup>lle</sup> <i>Fernande Larèze</i> .....	822
— <i>Erratums</i> relatifs à une Note de M. <i>Christian Decker</i> , M <sup>lle</sup> <i>Monique Vacherot</i> et M. <i>Jean Marchai</i> (t. 261, 1965, p. 5104), intitulée : Étude par chromatographie en phase gazeuse des produits légers de la radiolyse du polyoxyéthylène glycol en solution.....	439	<b>Chimie théorique.</b>	
— Sur la préparation des acides polyméthylène-carboxyliques; par MM. <i>Jean-Marie Rivoalen</i> et <i>Jean Petit</i> ....	463	— Éléments pour l'étude de la structure électronique des composés soufrés; par M <sup>mer</sup> <i>Hélène Berthod</i> et <i>Alberte Pullman</i> .....	76
— Préparation d'une forme pulvérulente très active des métaux alcalino-terrenx. Application à la polymérisation des monomères vinyliques; par MM. <i>Victor Sinn</i> , <i>Bernard François</i> , M <sup>lle</sup> <i>Nicole Mayer</i> et M. <i>Jacques Parrod</i> .....	541	— Sur la structure électronique (méthode L. C. A. O.) de quelques types de composés carbonylés $\alpha$ -acétyléniques aliphatiques; par M <sup>me</sup> <i>Paule Castan</i> et M. <i>Jean-François Labarre</i> ....	80
— Polydispersité de polymères en étoile préparés par voie anionique en phase homogène; par M. <i>Jean-Georges Zilliox</i> , M <sup>me</sup> <i>Danielle Decker</i> et M. <i>Paul Rempp</i> .....	726	— Id. de quelques composés d'addition des hydracides sur les diesters aliphatiques de l'acide acétylène-dicarboxylique; par M <sup>me</sup> <i>Paule Castan</i> , MM. <i>André Turpin</i> et <i>Jean-François Labarre</i> .....	406
— Solubilisation, sous l'action de certains réactifs, de la partie insoluble du polychlorophosphazène; par MM. <i>René Pornin</i> et <i>Jacques Parrod</i> .....	898	— Étude théorique de l'atome d'oxygène par la méthode des états de valence; par MM. <i>Claude-Roger Guérillot</i> et <i>Jacques Abdelaziz</i> ....	466
— Sur la préparation et les propriétés d'un polysébacate d'alcool oléique dimérisé; par MM. <i>Jean Petit</i> et <i>Mohanumad Ali Ghodssi</i> .....	971	— Essais d'interprétation des courbes de relaxation diélectrique dissymétriques; par MM. <i>Jean Barriol</i> et <i>Jean-Louis Rivail</i> .....	468
— Préparation de polyoxyphénylènes halogénés; par M <sup>me</sup> <i>Françoise Laborie Gardaix</i> .....	974	— Orbitales moléculaires autocohérentes de la molécule BN; par MM. <i>Roland Lefebvre</i> et <i>Carl Moser</i> .....	901
— Sur la polycondensation thermique des phénoxyphosphodiamides; par M <sup>me</sup> <i>Paule Marcus</i> .....	1048	— Structure électronique de quelques dérivés mono- et polyfluorés du benzène; par MM. <i>Jean-François Labarre</i> , <i>François Crasnier</i> et <i>Jean-Paul Faucher</i> .....	1139
— Préparation et polymérisation du phényl-9 <i>p</i> -vinyl-phényl-10 anthracène; par MM. <i>Jacques Parrod</i> et <i>Guy Meyer</i> .....	1244	— Structure électronique du <i>trans</i> -décapentaène (méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée); par M. <i>Marc Bénard</i> .....	1368
— Sur la préparation des polyméthylène-amides; par M. <i>Jean-Marie Rivoalen</i> .....	1470	BIOCHIMIE THÉORIQUE. — Étude de la spectroscopie de masse des pyrimidines biologiques par la méthode de Hückel; par MM. <i>Simon Diner</i> , <i>Giuseppe Del Re</i> et <i>Bernard Pullman</i> ....	826
— Sur la réaction du fluoral avec les <i>cis</i> -1.4 polyisoprènes; par MM. <i>René Pautrat</i> et <i>Jacques Marteau</i> ..	1561	<b>Chimie générale.</b>	
CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — Étude du coefficient de Brewster de copolymères polyesters insaturés-styrolène. Influence de la réticulation et de la température; par MM. <i>Jean-Claude Rosso</i> et <i>Bernard Persoz</i> .....	1128	— Mécanisme de la sulfuration d'oxydes métalliques par le gaz sulfhydrique; par MM. <i>Pierre Barret</i> , <i>Jean-Claude Colson</i> et M <sup>me</sup> <i>Denise Delafosse</i> ....	83



	Pages.		Pages.
— Comportement de l'acide mercapto- pyruvique en solution aqueuse; par MM. <i>Pierre Souchay, Jacques Tohier</i> et <i>Maurice Fleury</i> .....	193	— Id. du chlorhydrate d'éthionamide (éthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine); par MM. <i>Jean-Claude Colleter</i> et <i>Michel Gadret</i> .....	93
— Oxydation sigmoïde du tungstène pulvérulent à moyenne tempéra- ture et à basse pression d'oxy- gène; par MM. <i>Louis-Claude Du-</i> <i>four</i> et <i>Philippe Dufour</i> .....	409	— Étude des zinco, cobalto et nickelo- molybdates acides et hydrates d'al- calins; par M. <i>Henri Pezerat</i> , M <sup>mes</sup> <i>Irène Mantin</i> et <i>Simone Kovacevic</i> .	95
— Étude diffractométrique des phases obtenues lors de la déshydratation de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2 + x) \text{H}_2\text{O}$ ; par M <sup>me</sup> <i>Aline Thrierr-Sorel</i> et M. <i>Norbert</i> <i>Gérard</i> .....	413	— Sur la structure de la rauvoxinine; par M <sup>me</sup> <i>Claudine Pascard-Billy</i> ..	197
— Polymères conjugués utilisés comme catalyseurs : les poly (isoindolo- benzimidazoles) et dérivés; par M. <i>Bernard Sillion</i> et M <sup>me</sup> <i>Angeline</i> <i>Reboul</i> .....	471	— Id. de la méthyl-2 amino-3 naphto- quinone-1.4; par MM. <i>Jacques Gaultier</i> et <i>Christian Hauw</i> .....	199
— Étude en phases solide-gaz de la déshy- dratation de $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; par M. <i>Michel Lallemant</i> et M <sup>me</sup> <i>Gi-</i> <i>nette Watelle-Marion</i> .....	729	— Id. d'une cyclobutanone : la cis- dibromo-2.4 di- <i>t</i> -butyl-2.4 cyclo- butanone; par M. <i>Claude Riche</i> ....	272
— Diagramme pression-température de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et des deux variétés polymorphiques de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; par M. <i>Norbert Gérard</i> , M <sup>mes</sup> <i>Aline</i> <i>Thrierr-Sorel</i> et <i>GINETTE Watelle-</i> <i>Marion</i> .....	733	— Id. de l'acide para-amino-benzoïque (PAB); par M. <i>Marc Alleaume</i> , M <sup>lle</sup> <i>Gloria Salas-Ciminago</i> et M. <i>Joseph Decap</i> .....	416
— Action des acides et de l'hydroxyl- amine sur les oximes du nitropro- panedial; par MM. <i>Stéphane Des-</i> <i>warte</i> et <i>Pierre Souchay</i> .....	981	— Id. des sulfates, monohydratés, mono- cliniques, des métaux de transition, $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni et Zn); par M <sup>me</sup> <i>Yvette Le Fur</i> , MM. <i>Jean Coing-Boyat</i> et <i>Gérard</i> <i>Bassi</i> .....	632
— Comportement en milieu aqueux de quelques oximes de chlorures d'a- cide carboxylique; par MM. <i>Pierre</i> <i>Souchay, Joseph Armand</i> et M <sup>lle</sup> <i>Françoise Valentini</i> .....	985	— Étude du formiate de fer II dihydraté par les rayons X; par M <sup>me</sup> <i>Colette</i> <i>Malard</i> .....	736
— Processus de réduction et d'oxyda- tion électrochimique de composés hétérocycliques dérivant de la thia- zolidine; par MM. <i>Claude Dreux</i> , <i>Maurice-Louis Girard</i> et <i>Pierre</i> <i>Souchay</i> .....	1565	— Étude de la structure cristalline du diméthyl-2.3 phénol et du méthyl-2 bromo-3 phénol; par M <sup>lle</sup> <i>Mona</i> <i>Maze</i> .....	830
— Sur les équilibres de formation et la vitesse de décomposition des héli- acétals et des hémimercaptals dé- rivés du formol; par M. <i>Philippe</i> <i>Le Hénaff</i> .....	1667	— Structure cristalline du composé mo- léculaire pyridinoxyde dibromé, chlorure mercurique; par M <sup>lle</sup> <i>Fran-</i> <i>çoise Genet</i> , MM. <i>Jean-Claude Le-</i> <i>guen</i> et <i>Georges Tsoucaris</i> .....	989
CHIMIE STRUCTURALE. — Action du rayonnement $\gamma$ du $^{60}\text{CO}$ sur l'ami- don. Évolution de l'état d'organi- sation des amidons de Maïs et de Pomme de terre irradiés secs et humides; par MM. <i>Robert Char-</i> <i>bonnière</i> et <i>André Guilbot</i> .....	545	— Id. de la N-(bromo 4-méthyl 2-phényl)- benzène-sulfonamide; par M <sup>me</sup> <i>Ber-</i> <i>the Rérat</i> , MM. <i>Gérard Dauphin</i> , <i>Alain Kergomard</i> et <i>Claude Rérat</i> ..	1318
— Sur la structure du phénol et des diméthyl-2.3, 2.5, 2.6 phénols; par M <sup>me</sup> <i>Hélène Gillier-Pandraud</i> .....	1860	— Id. du bromhydrate d'éthionamide (éthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine); par MM. <i>Jean-Claude Colleter</i> et <i>Michel Gadret</i> .....	1370
CRISTALLOCHIMIE. — Structure cristal- line de l' $\alpha$ -chloroacétophénone; par M <sup>lle</sup> <i>Yvette Barrans</i> et M. <i>Jean-</i> <i>Jacques Maisseu</i> .....	91	— Id. de la thiocarbamoyl-4 pyridine; par MM. <i>Jean-Claude Colleter</i> et <i>Michel Gadret</i> .....	1569
		— Étude structurale du composé $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$ ; par MM. <i>Jean-Louis</i> <i>Damon</i> , <i>François Permingeat</i> et <i>Jean Protas</i> .....	1671
		— Étude radiocristallographique du dioxotétrafluoromolybdate de po- tassium à une molécule d'eau, $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; par MM. <i>Daniel</i> <i>Grandjean</i> et <i>Raymond Weiss</i> ....	1864
		CRISTALLOGRAPHIE. — Une classe de nouveaux composés sulfurés de terres rares et d'argent de type $\text{AgTS}_2$ ; par M. <i>Régis Ballestracci</i> ..	1253



	Pages.		Pages.
CHIMIE ANALYTIQUE. — Analyse par radioactivation du titane dans l'aluminium au moyen de la réaction $^{48}\text{Ti}(p,n)^{48}\text{V}^*$ ; par MM. <i>Émile Schweikert</i> et <i>Philippe Albert</i> .....	87	— De l'action de l'ammoniac sur les tri-thiocarbonates alcalins; par MM. <i>Maurice Maurin</i> , <i>Étienne Philippet</i> et <i>Pierre Silber</i> .....	110
— Id. du fer dans l'aluminium au moyen de la réaction $^{56}\text{Fe}(p,n)^{56}\text{Co}^*$ ; par MM. <i>Émile Schweikert</i> et <i>Philippe Albert</i> .....	342	— Sur l'hémipentoxyde d'uranium; par MM. <i>Jean-Marie Leroy</i> et <i>Gabriel Tridot</i> .....	114
— Propriétés acide-base de la dithizone dans le diméthylformamide; par M <sup>me</sup> <i>Myène Bréant</i> .....	346	— Obtention de bore pur par réduction du chlorure de bore par le zinc; par M. <i>Philippe Pichat</i> .....	117
— Sur les chélates du chrome (II) et (III) avec l'acide picolique; par MM. <i>Roland C. Mercier</i> et <i>Michel R. Pâris</i> .....	349	— Sur la longueur du lit de résine et la charge maximale en fer d'une colonne échangeuse d'ions utilisée dans la purification du fer; par M. <i>Vu Quang Kinh</i> .....	201
— Détermination de la non-stoechiométrie de l'oxyde de nickel; par MM. <i>Pierre Ch. Gravelle</i> , <i>Gamil El Shobakey</i> et <i>Henri Urbain</i> .....	549	— Sur les systèmes $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$ et $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$ ; par MM. <i>Alain Norbert</i> et <i>Pierre Silber</i> .....	205
— Détection galvanique sélective de l'acide fluorhydrique et de ses sels; par M. <i>Alain Berton</i> .....	904	— Étude radiocristallographique sur les systèmes constitués par $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et différents sulfates alcalins; par MM. <i>Jean Bernard</i> et <i>Pierre Couchot</i> .....	209
— Étude du comportement polarographique du complexe arsenazo-uranyle; par MM. <i>Yves Chapron</i> , <i>Enrique Graziani</i> et <i>Henri François</i> ..	1247	— Sur la structure et les propriétés des phases intermédiaires du système oxyde de fer-oxyde de germanium; par M <sup>me</sup> <i>Monique Perez y Jorba</i> et M. <i>Robert Collongues</i> .....	275
— Mise au point d'un système réglable de désoxygénation ou d'oxygénation automatique de gaz non combustibles; par MM. <i>Jean-Pierre Delmaire</i> , <i>Henri Le Brusq</i> , <i>Jean-Jacques Oehlig</i> et <i>Fernand Marion</i> .....	1250	— Sur les systèmes fermés entre les sulfures $\text{L}^{\text{II}}\text{S}$ des éléments divalents des terres rares, et les sulfures $\text{L}^{\text{III}}\text{S}_2$ des éléments trivalents des terres rares; par MM. <i>Vovan Tien</i> , <i>Jean Flahaut</i> et <i>Louis Domange</i> .....	278
— Dosage polarographique simultané de l'aluminium et du magnésium dans les roches; par M. <i>Jacques Faucherre</i> , M <sup>lles</sup> <i>Francine Fromage</i> et <i>Dominique Noizet</i> .....	1520	— Erratums.....	1179
— Sur l'étude des possibilités de dosage de l'oxygène dans l'aluminium par irradiation dans les particules $\alpha$ ; par M <sup>me</sup> <i>Michèle Deyris</i> et M. <i>Philippe Albert</i> .....	1675	— Sur les cyanamides de nickel et de cobalt; par M. <i>Maurice A. Bernard</i> et M <sup>lle</sup> <i>Annie Chemin</i> .....	282
— Sur le dosage de l'oxygène dans l'aluminium et le zirconium par irradiation dans les hélions 3; par M. <i>Philippe Albert</i> , M <sup>me</sup> <i>Michèle Deyris</i> et M. <i>Gilles Revel</i> .....	1774	— Le sulfate basique de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$ ; par MM. <i>André Lecerf</i> , <i>André Bonnin</i> et <i>Antoine Hardy</i> .....	352
Chimie minérale.		— Étude de quelques catalyseurs mixtes d'hydrogénation en phase liquide; par MM. <i>Jean-Michel Frenial</i> , <i>Raymond Thuair</i> et <i>Claude Champredon</i> .....	356
— Sur quelques nouvelles phases du système aluminium-vanadium-oxygène; par MM. <i>Paul Hagenmuller</i> , <i>Jean Galy</i> et <i>Jacques Darriet</i> .....	99	— Sur le comportement du cuivre au cours de l'oxydation d'alliages zirconium-cuivre sous gaz carbonique; par MM. <i>Jean-Paul Guerlet</i> et <i>Pierre Lehr</i> .....	358
— Sur les combinaisons du nitrure de silicium avec le nitrure de calcium; par MM. <i>Yves Laurent</i> et <i>Jean Lang</i> .....	103	— Le thioborate $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ; par MM. <i>Paul Hagenmuller</i> , <i>François Chopin</i> et <i>Bernard Castagna</i> .....	418
— Étude de la diffusion du cérium et du lanthane dans le magnésium; par M. <i>Krishan Lal</i> et M <sup>lle</sup> <i>Viviane Lévy</i> .....	107	— Sur le système $\text{Ag}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ ; par MM. <i>Pascal Fleury</i> et <i>Robert Kohlmuller</i> .....	475
		— Sur un complexe basique à comportement inhabituel dans le système $\text{H}_2\text{O-Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ ; par MM. <i>André Chrétien</i> et <i>Michel Lelong</i> .....	478



	Pages.		Pages.
— Sur une phase nouvelle dans le système cobalt-uranium-oxygène; par M. <i>Jean-Claude Bobo</i> .....	553	haute température; par MM. <i>Do Quang Kim, Yves Wilbert et Fernand Marion</i> .....	756
— Sur un nouveau séléniure de nickel $Ni_3Se_2$ ; par MM. <i>Jean-Pierre Rouché et Pierre Lecocq</i> .....	555	— Influence du traitement de la surface métallique sur l'oxydation du calcium; par MM. <i>Jacques Aubry et Roland Streiff</i> .....	833
— Action de la vapeur de lithium sur le graphite; par M <sup>lle</sup> <i>Michèle Bagouin</i> , MM. <i>Daniel Guérard et Albert Hérold</i> .....	557	— Influence de la composition des hydroxyapatites alcalino-terreuses sur leurs propriétés d'échangeurs d'ions; par MM. <i>François Samec et Gérard Monlel</i> .....	837
— Oxydation du monocarbure d'uranium par l'oxygène entre 800 et 1000°C; par MM. <i>Claude Moreau et Joseph Philippol</i> .....	560	— Sur la nature de la liaison métal-métal dans certains dérivés du fer carbonyle; par MM. <i>Olivier Kahn et Michaël Bigorgne</i> .....	906
— Remarques sur les différentes transformations cristallines présentées à haute température par les sesquioxides des terres rares; par MM. <i>Marc Foëx et Jean-Pierre Traverse</i> .....	636	— Production de chlore par action de l'oxygène sur les chlorures alcalins, en présence de kaolinite calcinée; par MM. <i>Félix Trombe, Marc Foëx et Philippe Courty</i> .....	910
— Mise en évidence d'une transition du premier ordre dans le nitrure $Mn_3GaN$ ; par M. <i>Jean-Pierre Bouchaud</i> , M <sup>me</sup> <i>Éliane Fruchart</i> , MM. <i>Gérard Lorthioir et Robert Fruchart</i> .....	640	— Étude de l'électrolyse du protoxyde de manganèse entre électrodes insolubles (Pt); par MM. <i>Jean-Pierre Bocquet et Paul Lacombe</i> .....	914
— Sur les hydrates du chlorure d'uranium IV. Deux phénomènes exceptionnels : péritexie avec glace et vitrification multiple; par MM. <i>André Chrétien et Claude Pommier</i> ...	644	— Sur les propriétés d'échangeurs d'ions des hydroxyapatites contenant des ions plombiques; par MM. <i>François Samec et Gérard Monlel</i> .....	918
— Dodécataungstates réduits dérivés des métatungstates. Étude des solutions aqueuses : stade de réduction correspondant à l'addition de 6 électrons pour $12 W$ ; par M. <i>Gilbert Tourné</i> et M <sup>me</sup> <i>Claude Tourné</i> .....	648	— Réactions entre chlorure de nitrile et acide chlorosulfonique; par MM. <i>Michel Wartel, Serge Noël et Joseph Heubel</i> .....	921
— Les thiohalogénures de gallium : $Ga_9S_8Cl_{11}$ et $Ga_9S_8Br_{11}$ ; par M. <i>Antoine Hardy</i> et M <sup>me</sup> <i>Danièle Collreau</i> .....	739	— Erratums relatifs à une Note de MM. <i>N. P. Pentecheff et G. Nikolov</i> (t. 261, 1965, p. 4119) intitulée : Recherches sur le système tungstate de sodium-oxalate de sodium.....	947
— Observations sur la nature des nouvelles formes cristallines des sesquioxides de terres rares stables au-dessus de 2 000°C, et sur leurs transformations; par MM. <i>Marc Foëx et Jean-Pierre Traverse</i> .....	743	— Sur l'existence apparente d'un « ion complexe » $Ln_2O_2^{2+}$ ou $LnO^+$ dans de nombreux composés des terres rares; par M. <i>Paul Caro</i> .....	992
— Étude de l'écart à la stœchiométrie des solutions solides $(Fe, Mn)_{1-y}O$ ; par MM. <i>Jacques Voeltzel et Jack Manenc</i> .....	747	— Siliciuration superficielle du molybdène en régime de diffusion; par MM. <i>Jacques Aubry, Roger Duval et Bernard Roques</i> .....	996
— A propos d'une publication récente sur l'orthotitanate de zinc; par M. <i>Yves Billiet</i> , M <sup>me</sup> <i>Irène Morgenstern-Badarau</i> , MM. <i>Paul Poix et André Michel</i> .....	751	— Sur deux phases ternaires intermétalliques $ZrFeSi$ et $TiFeSi$ ; par MM. <i>William Freundlich et Nematollah Farrokhi Mochai</i> .....	1000
— Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurées des terres rares, de formule générale $L_4Ge_3S_{12}$ , avec $L = La$ à $Gd$ ; par M <sup>lle</sup> <i>Annick Michellet</i> , MM. <i>Pierre Laruelle et Jean Flahaut</i> .....	753	— Le diagramme ytterbium-sélénium. Étude cristallographique de la région comprise entre $YbSe$ et $Yb_3Se_4$ ; par M <sup>lle</sup> <i>Micheline Guillard</i> , MM. <i>Jean Flahaut et Louis Domange</i> .....	1002
— Sur la détermination directe des équilibres des oxydes de manganèse à		— Préparation et quelques propriétés du perthiocarbonate de sodium $Na_2CS_4$ ; par MM. <i>Pierre Silber et Serge Pelloux</i> .....	1006
		— L'oxyde de sodium et le système binaire : oxyde-hydroxyde de so-	



	Pages.		Pages.
dium; par MM. <i>Roger Bouaziz, Gérard Papin et Antoine-Pierre Rollet.</i>	1051	— Pyrolyse de quelques alcanates de manganèse anhydres; par M <sup>lle</sup> <i>Anne-Marie Arnoul</i> .....	1372
— Structure cristalline du composé $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ; par MM. <i>Jean Galy, André Casalot, Michel Pouchard et Paul Hagenmuller</i> .....	1055	— Sur la présence de l'ion $\text{UO}_2$ dans les systèmes : uranium-oxygène et uranium-oxygène-calcium; par MM. <i>Jean-Marie Leroy et Gabriel Tridol.</i>	1376
— Contribution à l'étude du diagramme soufre-sélénium-titane; par MM. <i>Yves Jacquin et Michel Huber</i> ....	1059	— <i>Erratums</i> .....	1897
— Sur une combinaison de l'acide $\alpha$ -stannique et de la pipérazine; par M <sup>me</sup> <i>Simone Durand et M. Émile Masdupuy</i> .....	1063	— Susceptibilité magnétique de mélanges solides et liquides de $\text{NiCl}_2$ et de $\text{CoCl}_2$ avec l'eutectique $\text{LiCl-KCl}$ ; par MM. <i>Alexandre Berlin et Nguyen-Nghi</i> .....	1421
— Réduction du sesquioxyde d'euprium par l'hydrogène. Préparation de l'oxyde $\text{Eu}_2\text{O}_3$ et de certains aluminates européens; par MM. <i>Jean-Claude Achard et Louis Albert</i> ....	1066	— Sur deux nouvelles perovskites ternaires comportant du vanadium trivalent; par MM. <i>Christian Chauvel, Jean-Claude Bernier et André Michel</i> .....	1424
— L'amidoaluminate et l'imidoaluminate de lithium; par MM. <i>Jean Rouxel et Raymond Brec</i> .....	1070	— Préparation des isomères <i>cis</i> et <i>trans</i> des complexes du chrome et des aminomonoacides. Étude des spectres d'absorption infrarouge et visible; par M. <i>Nasser Israilly</i> .....	1426
— Insertion du trioxyde de soufre dans le graphite; par M <sup>lle</sup> <i>Michèle Bagouin</i> , MM. <i>Hervé Fuzellier et Albert Hérold</i> .....	1074	— Sur la formation de phases nouvelles au cours de la réduction de l'oxyde de cérium par le carbone; par M. <i>François Leprince-Ringuet</i> .....	1473
— Étude du système binaire eau-hydroxyde de baryum; par M. <i>Maurice Michaud</i> .....	1143	— Obtention de la valence $\frac{1}{2}$ du molybdène à l'état pur en milieu chlorhydrique ou sulfurique; par M. <i>Pierre Souchay</i> , M <sup>me</sup> <i>Michelle Cadiot</i> et M <sup>lle</sup> <i>Myriam Duhamiaux</i> .....	1524
— Étude de la dureté des alliages zirconium-oxygène; par MM. <i>Alain Dubertrel et Pierre Lehr</i> .....	1147	— Étude de l'attaque du rhénium et du tungstène purs par le lanthane et le cérium fondus; par M <sup>mes</sup> <i>Françoise Gaume-Mahn et Christine Ail-Yahia</i> .....	1528
— Sur l'obtention de solutions solides de nitrures de chrome et de vanadium; par MM. <i>Marc P. Roubin et Jacques M. Pâris</i> .....	1151	— Sur le phosphate double de potassium et de béryllium; par M <sup>lles</sup> <i>Sylvie Jaulnes et Chantal Durif</i> ...	1530
— Combinaisons sulfurées de terres rares et d'argent de type $\text{Th}_3\text{P}_4$ ; par M. <i>Régis Ballestracci</i> .....	1155	— Sur le diphosphate monosodique $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; par MM. <i>Alain Norbert et Claude Daulel</i> .....	1534
— Sur l'obtention du molybdite de sodium; par M. <i>Philippe-Henri Hubert</i> .....	1189	— Sur la dureté des zones de diffusion de l'oxygène dans le zirconium massif oxydé; par MM. <i>Alain Dubertrel, Jean Debuigne et Pierre Lehr</i> .....	1571
— Sur la détermination polarimétrique des constantes de stabilité des aluminates de cuivre et de zinc; par M <sup>lle</sup> <i>Michelle M. Ramel</i> et M. <i>Michel R. Pâris</i> .....	1192	— Sur une série d'halogénosulfures de lanthane et de cérium; par M. <i>Christian Dagron</i> .....	1575
— Sur la thermolyse du sulfate ferrique basique $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ; par M <sup>me</sup> <i>Léone Waller-Lévy</i> et M. <i>Eugène Quemeneur</i> .....	1257	— Structure cristalline et propriétés magnétiques du composé défini $\text{Cr}_2\text{Sn}_3$ ; par MM. <i>Laszlo Hollan et Pierre Lecocq</i> .....	1577
— Sur une nouvelle méthode d'obtention du rhénium en poudre; par MM. <i>Jean Amiel et Claude Lecaillon</i> .....	1261	— La cinétique d'oxydation du sodium par la vapeur d'eau. Influence de la diffusion en phase gazeuse; par MM. <i>Jean Besson et Albert Pelloux</i> .	1579
— Sur l'hydrolyse d'alliages uranium-thorium-carbone riches en carbone; par MM. <i>Jean Besson, Pierre L. Blum et Bernard Del Lillo</i> .....	1265	— Sulfures et séléniures supérieurs de plutonium; par MM. <i>Jean-Pierre Marcon et Roger Pascard</i> .....	1679
— Étude de l'action de l'oxygène sur le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale en poudre; par M. <i>Léon Davignon</i> .	1321		
— Id. de l'anhydride sulfureux; par M. <i>Léon Davignon</i> .....	1380		



	Pages.		Pages.
— Sur le comportement du molybdène dans les états d'oxydation III, IV, V et VI dans l'acide acétique. Milieux de faible acidité; par M <sup>me</sup> <i>Simone Ostrowelsky</i> .....	1682	— Acétals cycliques du glycérol. Étude par résonance magnétique nucléaire; par MM. <i>Jacques Gelas</i> et <i>René Rambaud</i> .....	128
— Relation entre les distances anion-cation et les paramètres <i>a</i> et <i>c</i> de la maille hexagonale type $\alpha\text{NaFeO}_2$ ; par M. <i>Paul Poix</i> .....	1686	— Erratums.....	1895
— Sur quelques nouvelles phases du système zinc-vanadium oxygène; par MM. <i>Jean Galy</i> et <i>Paul Hagenmuller</i> .....	1778	— Remarques sur des interactions, révélées par spectrométrie infrarouge, entre l'acide bromhydrique et quelques alcools aliphatiques, dans le tétrachlorure de carbone; par MM. <i>Philippe Coutrot</i> , <i>Constantin Georgoulis</i> et <i>Bernard Gross</i> .....	131
— Deux nouveaux chromates de fer : $\text{FeCrO}_4\text{OH}$ et $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ ; par MM. <i>André Bonnin</i> et <i>André Lecerf</i> .....	1782	— Contribution à l'étude des polyhalogénodivinylcétones. Synthèse et étude de deux pentadiénones tétrapentachlorés; par MM. <i>Francis Pochat</i> , <i>André Le Coq</i> et <i>Émile Levas</i> .....	135
— Sur l'existence d'un nitrure double de lithium et de calcium; par MM. <i>Jacques Aubry</i> , <i>Michel Fromont</i> et <i>Roland Streiff</i> .....	1785	— Sur les organoaluminiques et organozinciques $\alpha$ -non saturés : préparation d'alcools $\alpha$ , $\beta'$ -diacétyléniques et d'alcools $\alpha$ -acétyléniques, $\beta'$ -éthyléniques; par M. <i>Marcel Gaudemar</i> et M <sup>lle</sup> <i>Solange Travers</i> .....	139
— Oxydes spinelles de vanadium III. Préparation par réaction entre $\text{V}_2\text{O}_5$ et sulfure $\text{MS}$ ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ); par M. <i>Gilbert Tourné</i> et M <sup>me</sup> <i>Jacqueline Schaffner</i> .....	1787	— Sur la préparation de quelques dimères de phénols et d'éther de phénols, obtenus par l'intermédiaire d'organomagnésiens et d'organolithiens, en présence de faibles quantités d'halogénure de cobalt, sur un dérivé halogéné; par MM. <i>Robert Pallaud</i> et <i>Bernard Salin</i> .....	142
— Hétérocycles minéraux. Détermination de la structure moléculaire de la cyclopentathiotriimine $\text{S}_5\text{N}_3\text{H}_3$ ; par MM. <i>Henri Garcia-Fernández</i> et <i>Claude Réral</i> .....	1866	— Sur la cyclisation des dérivés arylaminés des hydroxyméthylène-cyclohexénones; par MM. <i>François Boyer</i> et <i>Jean Décombe</i> .....	145
— Sur des sulfures et oxysulfures d'uranium et de potassium; par MM. <i>Jean Padiou</i> , <i>Jacques Lucas</i> et <i>Jacques Prigenl</i> .....	1869	— Condensation du sulfure de carbone et des esters des acides arylacétiques : Synthèse d'aryl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 thiones-3; par M <sup>me</sup> <i>Monique Marceau</i> et M. <i>André Thuillier</i> .....	147
— Sur le système $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ; par M. <i>Christian Avinens</i> .....	1872	— Synthèse générale des tétraalkyl-méthanés par hydrogénation désulfurante de di-(thiényl-2)-2.2 alcanes; par M. <i>Michel Sy</i> et M <sup>lle</sup> <i>Michèle Maillet</i> .....	151
— Sur le système $\text{GeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ ; par MM. <i>Maurice Maurin</i> et <i>Michel Ribes</i> ..	1876	— Sur l'isomérisation photochimique de la vitamine A; par M <sup>me</sup> <i>Magdeleine Mousseron-Canel</i> , MM. <i>Jean-Claude Mani</i> , <i>Claude Favie</i> et <i>Dan Lerner</i> .....	153
— Préparation et réseau cristallin de l'oxybromure $\text{CrOBr}$ ; par MM. <i>Michel Danot</i> et <i>Jean Rouxel</i> .....	1879	— Sur la préparation, la structure et les propriétés des complexes de Reformatsky; par M. <i>Marcel Gaudemar</i> et M <sup>me</sup> <i>Jacqueline Curé</i> .....	213
— Sur quelques complexes thiocyanés du tantale pentavalent en solution alcoolique; par MM. <i>Jean Dehand</i> , <i>Robert Dorschner</i> et <i>Raymond Rohmer</i> .....	1882	— Sur la composition des organocadmien; par MM. <i>Lionel Le Guilly</i> et <i>Frank Talibouël</i> .....	217
<b>Chimie organique.</b>		— Réaction de carbènes et du réactif de Simmons-Smith sur quelques composés alléniques; par M. <i>Yen Vo-Quang</i> , M <sup>me</sup> <i>Liliane Vo-Quang</i> , M. <i>Gérard Employ</i> et M <sup>lle</sup> <i>Pierrette Savignat</i> .....	220
— Un stéroïde dimère issu de la cortisone : ses propriétés inhibitrices à l'égard d'une déshydrogénation fermentaire; par MM. <i>Léon Velluz</i> , <i>Lucien Pénassé</i> , <i>Gérard Nominé</i> , <i>Gaston Amiard</i> , <i>Pierre Barthélémy</i> et <i>Vesperto Torelli</i> .....	120		
— Influence du magnésium dans des réactions organomagnésiennes sur des cétones mésoanthracéniques; par MM. <i>Jean-Guy Faugère</i> , <i>Raymond Calas</i> et <i>Robert Lalande</i> ....	124		



	Pages.		Pages.
— Comportement anormal de certains $\alpha$ -aminonitriles N-substitués dans la réaction de Ritter; par M <sup>me</sup> Dominique Giraud-Clénel et M. Jésus Anatol.....	224	MM. Jacques-Émile Dubois et Marc Dubois.....	431
— Erratums relatifs à une Note de MM. Raymond Quelet et Jean-Pierre Batt (t. 261, 1965, p. 3833), intitulée : Synthèse de dérivés éthyléniques bromovératriques et étude de leur aptitude à former des réactifs de Grignard.....	239	— Sur l'ozonisation de la cholesténone : formation d'un acétoxy-péroxyde; par MM. Gérard Lefebvre, Henri Petitdemange et Robert Gay.....	435
— Sur la tautomérie phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 sélénazolinones-4 $\rightleftharpoons$ phényl-5 imino-2 ou méthylimino-2 sélénazolidinones-4; par MM. Jean-François Giudicelli, Jacques Menin et Henry Najer.....	285	— Sur la structure des sels de tributyl-étain. Étude par spectroscopie infrarouge; par M <sup>lle</sup> Michèle Vilarem et M. Jean-Claude Maire.....	480
— Composés acétyléniques de l'aluminium; par M. Henri Demarne.....	289	— Réduction sélective, à potentiel contrôlé, de quelques dinitrobenzènes substitués par un groupement alcoyle; par M. André Tallec et M <sup>lle</sup> Marie-José Gueguen.....	484
— Sur une anomalie de la réaction de Schmidt appliquée à un acide fluorénone-carboxylique; par MM. Albert Resplandy, Pierre Le Roux et Charles Mentzer.....	293	— Étude comparative de l'influence des groupements benzyle et méthyle dans la transposition allylique; par MM. Charles Prévost, Philippe Miginiac et Michel François.....	488
— Spectres ultraviolets des anilines et des ions aniliniums substitués; par M <sup>mes</sup> Annick de Courville et Liliane Kerisil.....	362	— Synthèse de dérivés d'acides tétrahydro-1.2.3.6 phtaliques aryl-3 alcoyl-5 et préparation des anhydrides d'acides phtaliques correspondants; par M <sup>me</sup> Raymonde Dran et M. Thierry Prange.....	492
— Synthèse de pyrrolopyrimidones à partir de l'amino-2 pyrroline-1; par MM. André Étienne, André Le Berre et Christian Renault.....	365	— Étude par résonance magnétique nucléaire de dérivés de la 2H-benzothiazine-1.4. La non-équivalence des protons du substituant 2-méthylène; par M. Jacques Bourdais..	495
— Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthyl-2.4.6 benzoyl-arylamines; par M. Panos Grammaticakis.....	369	— Préparation d'organocadmiens à partir du cadmium métallique; par MM. Jacques Chenault et Frank Tatibouët.....	499
— Préparation et structures de méthyl-1 cyano-3 pyrrolidinediones-2.5 substituées diastéréoisomères; par MM. Georges Morel et André Foucaud..	373	— Formation de formiate par action du formiate d'éthyle sur les organométalliques des halogénures d'allyle; par M. Gilbert Peiffer.....	501
— Alcynylaminobores; par M <sup>lle</sup> Josette Soulie.....	376	— Utilisation des chlorures métalliques <i>in statu nascendi</i> comme catalyseurs de sulfuration. Quelques nouveaux polysulfures naphthaléniques et anthracéniques; par MM. Zlatko J. Binenfeld et Alexandre F. Damanski.....	504
— Isolement de deux nouveaux diols monoterpéniques de l'essence de géranium bourbon; par M. Charles Giannotti.....	422	— Condensation des homophthalimides avec quelques dérivés dibromés; par MM. Claude Fournier et Jean Decombe.....	507
— Erratums.....	1033	— Conformation du diacétate de Westphalen; par M <sup>lle</sup> Magdeleine Mousseron-Canet et M. Jean-Claude Guilleux.....	509
— Sur le passage des nitriles $\delta$ -alcools aux olides-1.5 et aux hydroxy-2 tétrahydropyrannes; par MM. Jean Colonge et François Guigues.....	426	— Synthèse d'acétals de glyoxals à partir du diéthoxyacétonitrile; par M. Raymond Dulou et Dimitri Savostianoff.....	564
— Réactivité comparée des dialcoyl-3.3 diènes-1.2 et des vinylidénecyclopropanes à l'égard du dichloro- et du dibromocarbène; par MM. Arthur Bezaguel et Marcel Bertrand.....	428	— Erratums.....	1035
— Stéréosélectivité dans l'addition d'un organomagnésien mixte sur les isomères <i>cis</i> et <i>trans</i> d'un système carbonyle $\alpha$ , $\beta$ -éthylénique <i>s-cis</i> ; par		— Transposition de Cope des éthane-diols $\alpha$ , $\alpha'$ -diéthyléniques du type $R-CH=CH-CH(OH)-CH(OH)-CH=CH-R$ ;	



	Pages.		Pages.
par MM. <i>Josselin Chuche</i> et <i>Joseph Wiemann</i> .....	567	— Transposition de Wessely-Moser des trihydroxy-5.7.4' méthyl-6 et méthyl-8 flavones (méthyl-6 et méthyl-8 apigénines) dans les conditions d'isomérisation des C-glycollavonoïdes; par M. <i>Jean Chopin</i> et M <sup>lle</sup> <i>Michèle Chadenson</i> .....	662
— Action des carbonylazides sur le malodinitrile; par MM. <i>Roland Merlitz</i> et <i>Jean-Pierre Fleury</i> .....	571	— Propriétés des thionesters de O-alcoyles : une nouvelle synthèse des amidines non substituées et N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> -disubstituées symétriques; par MM. <i>Pierre Reynaud</i> , <i>Robert-César Moreau</i> et <i>Jean-Claude Télard</i> .....	665
— Transpositions aniotropiques de l'aldéhyde trichloro-4.4.4 crotonique; par MM. <i>André Le Coq</i> et <i>Émile Levas</i> .....	574	— Mécanisme de la transposition des chloroépoxydes en composés carbonylés; par M. <i>Reza Nouri-Bimorghi</i> .	759
— Fractionnement des asphaltes par chromatographie; par M. <i>Michel Beslougeff</i> .....	577	— Nouvelle méthode de préparation des aldéhydes $\alpha$ -fluorés; par MM. <i>Elias Elkik</i> et <i>Hamid Assadi-Far</i> .....	763
— Synthèse d'isostères sulfurés du cholanthrène; par M. <i>Pierre Faller</i> ...	581	— Étude stéréochimique du chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne et de quelques dérivés; par M <sup>lle</sup> <i>Michèle Cahu</i> , MM. <i>Roland Aguilera</i> et <i>Gérard Descoles</i> .....	766
— Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthoxy-3.4.5 benzoylarylamines; par M. <i>Panos Grammaticakis</i> .....	584	— Transpositions de monoacétates d'hydroxyméthylphénols; par M. <i>Michel Wakselman</i> .....	770
— Chloration du diphényl-1.1 propyne-2 ol-1 par action du trichlorure de phosphore et du chlorure de thionyle; par MM. <i>Henri Doupeux</i> et <i>Pierre Martinet</i> .....	588	— Sur l'action du pentachlorure de phosphore sur quelques succinimides dissymétriquement substitués; par MM. <i>André Foucaud</i> et <i>Paul Plusquellec</i> .....	774
— Action de bases du type R—NH <sub>2</sub> sur quelques amidoximes; par M. <i>Joseph Armand</i> .....	592	— Sur la tautomérie phényl-5 phénylamino-2 sélénazolinone-4, 5 phényl-5 phénylimino-2 sélénazolidinone-4; par MM. <i>Jacques Menin</i> , <i>Jean-François Giudicelli</i> et <i>Henry Najer</i> ....	778
— Préparation d'un composé nouveau : la mercapto-2 benzylamine par hydrogénation du mercapto-2 benzamide et étude de la substance obtenue; par M. <i>Roger Boudel</i> et M <sup>me</sup> <i>Danièle Bourgoïn-Legay</i> .....	596	— Action des hydrazines substituées sur les cétones alléniques et sur les $\beta$ -alcoxyvinylecétone; par MM. <i>Marcel Bertrand</i> , <i>José Elguero</i> , <i>Robert Jacquier</i> et <i>Jacques Le Gras</i> .....	782
— Réactivité comparée des organocadmiens R—Cd—R exempts d'halogénures et des organocadmiens usuels; par M <sup>me</sup> <i>Erica Henry-Basch</i> et MM. <i>Jean Deniau</i> , <i>Gérard Emploz</i> , <i>François Hucl</i> , <i>Bernard Marx</i> et <i>Jacques Michel</i> .....	598	— Additions diéniques sur les anthracènes mésodisubstitués. Nouveaux exemples de formations sthnullanées d'adduits isomères en « méso » et en « benzo »; par MM. <i>Jean Rigaudy</i> et <i>Kha Vang Thang</i> .....	841
— Synthèse du phényl-désoxy-3- $\alpha$ -D-galactopyranoside et des o, p, m-crésyl-désoxy-3- $\beta$ -D-galactopyranosides; par M. <i>Kostas Antonakis</i> .	601	— Étude de l'acétylation des hydrazines en présence de dicyclohexylcarbodiimide; par MM. <i>André Buzas</i> , <i>Christian Egnell</i> , <i>Pierre Fréon</i> et M <sup>lle</sup> <i>Françoise Canac</i> .....	845
— Action des composés organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2; par MM. <i>Jean-Pierre Schirmann</i> et <i>Jacques Dreux</i> .....	652	— Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Obtention à partir d'une cétone éthylénique, l'isophorone; par M. <i>Marcel de Bollon</i> .....	848
— Sur la réactivité des organocadmiens. Cinétique de leur réaction avec les composés à « hydrogène mobile ». Rôle des halogénures métalliques dans ces réactions; par M. <i>Gérard Emploz</i> , M <sup>me</sup> <i>Erica Henry-Basch</i> , MM. <i>Hubert Coudane</i> et <i>Pierre Fréon</i> .....	655	— Hydrolyse des organomagnésiens crotyliques; par M. <i>Claude Agami</i> , M <sup>me</sup> <i>Monique Andrac-Taussig</i> et M. <i>Charles Prévost</i> .....	852
— Sur la réactivité des carbodiimides : leur application à l'acylation des 2-, 3- et 4-aminopyridines; par M. <i>André Buzas</i> , M <sup>lle</sup> <i>Françoise Canac</i> , MM. <i>Christian Egnell</i> et <i>Pierre Fréon</i> .....	658	— Application de l'anisotropie diamagnétique à l'étude conformationnelle de	



	Pages.		Pages.
cétones $\alpha$ , $\beta$ -éthyléniques en série aliphatique; par MM. <i>Roger Barlet, Jean-Louis Pierre et Paul Arnaud.</i>	855	— Étude de l'isomérisation thermique des nitro-oléfines; par MM. <i>Michel Bourillot, Paul Rostaing et Gérard Descotes.</i>	1080
— Action des organomagnésiens sur le dinitrile diphenylsuccinique, F <sub>2410</sub> ; par MM. <i>Joseph Hoch et Joachim Anibie.</i>	858	— Cinétique d'hydrolyse alcaline des dicarbéthoxy-1.2 cyclobutanes <i>cis</i> et <i>trans</i> et des diméthyl-2.3 succinates d'éthyle méso et thréo; par M. <i>René Gelin</i> , M <sup>me</sup> <i>Suzanne Gelin</i> et M. <i>Christian Boulin.</i>	1084
— Sur le problème de la structure des organocadmiens, étude des complexes « dialcoyl-cadmium, bromure de magnésium »; par M. <i>Hubert Coudane</i> , M <sup>me</sup> <i>Erica Henry-Basch</i> , MM. <i>Jacques Michel, Bernard Marx, François Huel et Pierre Fréon.</i>	861	— Réactivité des solutions d'halogénures d'acétyle et d'acides protoniques forts. Nature des espèces réactives dans les systèmes HClO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> COCl et IISO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COCl; par MM. <i>Robert Corriu et Guy Dabosi.</i>	1088
— Sur les $\alpha$ -dichlorocyclopentanones : préparation et structure; par M. <i>Dang-Quoc-Quan.</i>	924	— Préparation d'un bis-(diméthylamino) phényl-borane-ortho substitué auto-chélaté; par M. <i>Michel François.</i>	1092
— Action des composés organomagnésiens sur quelques sels de pyrylium; par MM. <i>Jean Roger et Jacques Dreux.</i>	927	— Action de CH <sub>3</sub> MgBr sur l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle <i>trans</i> ; par MM. <i>Jean-François Laporte et René Rambaud.</i>	1095
— Étude de la réactivité de l'acide benzalcyanacétique; condensation avec la désoxybenzoïne; par MM. <i>Jean-Paul Schneider et Paul Cordier.</i>	930	— La coupure alkyle-oxygène dans l'hydrolyse des esters; par M. <i>Gilbert Meyer</i> , M <sup>me</sup> <i>Paule Vioul</i> et M. <i>Paul Rumpf.</i>	1099
— Les organodicadmiens; préparation, action sur les chlorures d'acides; par MM. <i>Georges Soussan et Pierre Fréon.</i>	933	— Obtention d'aldéhydes diéniques par vinylation d'alcools $\alpha$ , $\alpha'$ -bi-éthyléniques; par M. <i>Pierre Cresson</i> et M <sup>me</sup> <i>Lucienne Lacour.</i>	1157
— Composés propargyliques et alléniques de l'arsenic; par M. <i>Jean Benaïm.</i>	937	— Sur les formes tautomères dans la série des amino-4 quinoléines; par MM. <i>Jean Renault et Jean-Claude Cartron.</i>	1161
— Contribution à la Chimie du ferrocène; par MM. <i>Alain Dormond, Jean-Pierre Ravoux et Jean Decombe.</i>	940	— Stabilité de quelques composés organométalliques dans l'hexamétopol; par M <sup>lle</sup> <i>Sylvie Boileau</i> et M. <i>Pierre Sigwalt.</i>	1165
— Dichroïsme circulaire et peptides simples. L'étude des groupes terminaux; par MM. <i>Maurice Legrand et Roger Viennet.</i>	943	— Réaction d'élimination, catalysée par les bases, affectant des N- <i>p</i> -toluène-sulfonyl-indolines; par M. <i>Jean Lévy</i> , M <sup>lle</sup> <i>Louise Olivier</i> , MM. <i>Jean Le Men et Maurice-Marie Janol.</i>	1169
— Sur quelques réactions des phthalazinediones-1.4 N-monosubstituées; par MM. <i>Bui-Khac-Diep et Bernard Cauvin.</i>	1010	— Sur les constantes d'ionisation des anilines substituées; par M <sup>me</sup> <i>Annick de Courville.</i>	1196
— Préparations de quelques $\alpha$ -cétols et de leurs oximes à partir de nitro-alcools; par M <sup>lle</sup> <i>Odile Convel</i> et M. <i>Joseph Armand.</i>	1013	— Préparation et propriétés d'amides fluorés dérivant de composés hétérocycliques azotés saturés; par M <sup>lles</sup> <i>Jacqueline Camy-Palou, Josette Parrot</i> et M. <i>Marcel Paty.</i>	1200
— Synthèse de 5 H aryl-2 thiazolones-4 et étude de leur comportement chimique; par M <sup>me</sup> <i>Colette Broquel</i> et M. <i>André Tchoukarine.</i>	1017	— Structure et spectres de résonance magnétique nucléaire des dihydro-6.11 [1] benzothiopyrano-[4.3- <i>b</i> ] indoles et de leurs analogues oxygénés; par MM. <i>Nguyen P. Bui-Hoi, Vito Bellavita, Giuliano Grandolini, Adolfo Ricci et Pierre Jacquignon.</i>	1204
— Sur l'ouverture des époxydes du limonène; par M. <i>Jean-Marie Teulon</i> et M <sup>me</sup> <i>Renée Wylde.</i>	1021	— Préparation dans un solvant organique de composés d'addition du	
— Essais d'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques dérivés des acides 18 $\beta$ et 18 $\alpha$ glycyrrhétiques; par M <sup>mes</sup> <i>Magdeleine Mousseron-Canel, Florelle Crouzel</i> et M. <i>Jean-Pierre Chabaud.</i>	1025		
— Contribution à l'étude des alcanooates de manganèse II; par M <sup>lle</sup> <i>Anne-Marie Arnoul</i> et M <sup>me</sup> <i>Colette Malard.</i>	1076		



	Pages.		Pages.
magnésium avec les hydrocarbures aromatiques; par MM. <i>Michel Fontanille</i> et <i>Pierre Sigwall</i> .....	1208	<i>Barnaud</i> , MM. <i>Pierre Maroni</i> et <i>André Montalla</i> .....	1339
— Action des organomagnésiens sur les dibromures d'énamines; par MM. <i>Albert Kirrmann</i> , <i>Élias Elkik</i> et <i>Pierre Vaudescal</i> .....	1268	— Erratums relatifs à une Note de MM. <i>Michel Kerfanlo</i> et <i>Frédéric Venien</i> (t. 261, 1965, p. 5535), intitulée : Étude des produits de la condensation de la dinitro-2.4 phénylhydrazine avec le phényl-glyoxal.	1347
— Réduction de la divinylcétone, par le zinc et l'acide acétique; par MM. <i>Joseph Wiemann</i> et <i>Michel Bouger</i> .	1271	— Réduction électrochimique à potentiel contrôlé, de l'o-nitrobenzaldéhyde et des nitroacétophénonés; par M. <i>Michel Le Guyader</i> .....	1383
— Sur la réactivité des organocadmien. Leur action sur les éthyléniques $\alpha$ -nitrés; par M. <i>Jacques Michel</i> et M <sup>me</sup> <i>Erica Henry-Basch</i> .....	1274	— Sur le rôle des halogénures métalliques et de solvants dans la réaction des organocadmien sur les chlorures d'acides; par M. <i>Jacques Michel</i> et M <sup>me</sup> <i>Erica Henry-Basch</i> .	1387
— Action des amines aliphatiques et aromatiques sur les tétrachloro-2.2.3.3 succinimides disubstitués en 4 et étude de la structure imino ou amino des composés obtenus; par MM. <i>Paul Plusquellec</i> et <i>André Foucaud</i> .	1276	— Spectres de résonance magnétique nucléaire d' $\alpha$ -cyanoacrylamides $\beta$ , $\beta$ -disubstitués, de leurs dérivés N-chlorés et de quelques uréthanes correspondantes; par MM. <i>Albert Robert</i> et <i>André Foucaud</i> .....	1390
— Spectres de résonance magnétique nucléaire des dérivés alléniques des éléments de la colonne VI b; par M <sup>me</sup> <i>Marie-Paule Simonnin</i> et M. <i>Guy Pourcelot</i> .....	1279	— Synthèse de quelques composés organiques du phosphore; par MM. <i>Jean-François Brazier</i> , <i>Ferdinand Mathis</i> et <i>Robert Wolf</i> .....	1393
— Sur l'oxydation périodique du dés-oxy-3 D-galactose (dés-oxy-3 D-xylo-hexose) et du dés-oxy-3 di-o-acétyl-5.6 D-galactofuranose; par M. <i>Kostas Antonakis</i> .....	1283	— Photoxydation sensibilisée de quelques composés apparentés à la déhydro- $\beta$ -ionone. Synthèse de l'ester méthylique de la ( $\pm$ )-abscisine; par M <sup>me</sup> <i>Madgeleine Mousseron-Canel</i> , MM. <i>Jean-Claude Mani</i> , <i>Jean-Louis Olivé</i> et <i>Jean-Paul Dalle</i> .	1397
— Recherches sur le benzofuranne. Sur la formation de bz-formyl et de bz-acétyl benzofurannes par pyro-décomposition de benzofuryloxy-acétophénonés et d' $\alpha$ -(benzofuryloxy) propiophénonés; par MM. <i>René Royer</i> , <i>Jean-Luc Derocque</i> , <i>Pierre Demerseman</i> et M <sup>me</sup> <i>Andrée Cheulin</i> .....	1286	— Caractéristiques spectrales ultraviolettes, infrarouges et R. M. N. de $\beta$ -cétols aromatiques : X—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CO—CH <sub>2</sub> — —COH (CH <sub>3</sub> )—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —X; par M. <i>Pierre Maroni</i> , M <sup>me</sup> <i>Yvette Maroni-Barnaud</i> et M. <i>André Montalla</i> .....	1429
— Dichroïsme circulaire et liaisons insaturées d'agencements cycliques; par MM. <i>Maurice Legrand</i> et <i>Roger Viennet</i> .....	1290	— Obtention d'aldéhydes à systèmes ène-yne en $\gamma$ , par vinylation d'alcools $\alpha$ -éthyléniques $\alpha'$ -acétyléniques; par MM. <i>Pierre Cresson</i> et <i>Martial Atlani</i> .....	1433
— Synthèse de l'heptacosanol-2 et du dihydroxy-2.6 hentriacontane; par MM. <i>Albert Kirrmann</i> et <i>Claude Wakselman</i> .....	1325	— Oxydation anodique de l'acétate de sodium en présence de carbures éthyléniques aliphatiques; par MM. <i>Pierre Courbis</i> et <i>André Guillemonat</i> .....	1435
— Influence des halogénures métalliques sur la réactivité des organocadmien; par MM. <i>François Huet</i> , <i>Jacques Michel</i> , <i>Claude Bernardon</i> et M <sup>me</sup> <i>Erica Henry-Basch</i> .....	1328	— Orientation stérique de l'époxydation en série stérolique; par M <sup>me</sup> <i>Magdeleine Mousseron-Canel</i> , MM. <i>Bernard Labeeuw</i> et <i>Jean-Claude Lanet</i> .	1438
— Sur la préparation des allylboronates et allénylboronates d'alcoyles; par M <sup>me</sup> <i>Édith Favre</i> et M. <i>Marcel Gaudemar</i> .....	1332	— Mercapto-1 alcoyloxy-4 et dialcoyloxy-1.4 isoquinoléines; par M. <i>Marcel Pesson</i> et M <sup>me</sup> <i>Denise Richer</i> .	1476
— Sur les polyaldéhydes de la pyridine; par MM. <i>Guy Queguiner</i> et <i>Paul Pastour</i> .....	1335	— Phénylation radicalaire de composés hétérocycliques bicycliques; par MM. <i>Henri J. M. Don</i> et <i>Brian M. Lynch</i> .....	1537
— Essais de condensation duplicatrice de quelques acétophénonés parasubstitués; par M <sup>me</sup> <i>Yvette Maroni-</i>			



	Pages.		Pages.
— Synthèse de dérivés dissymétriques du diformyl-2.5 furanne; par MM. <i>Paul Pastour</i> et <i>Claude Plantard</i> .....	1539	— Synthèse d'aldéhydes furanniques; par M. <i>Max Robba</i> et M <sup>me</sup> <i>Marie-Claude Zaluski</i> .....	1715
— Condensation du formaldéhyde sur la cyclohexanone. Configuration des dioxo-2.2' dicyclohexylméthanes; par MM. <i>Alain Palsky</i> , <i>Jean Huet</i> et <i>Jacques Dreux</i> .....	1543	— Amino-1 hydrazino-1 alcoyloxy-4 isokinoléines et dérivés; par M. <i>Marcel Pesson</i> et M <sup>me</sup> <i>Denise Richer</i> ..	1719
— Transestérification de phosphonates par le cyclohexanol et l'alcool pinacolique; par MM. <i>Henri Christol</i> et <i>Claude Marty</i> .....	1546	— Transestérification de phosphinates et alcoolise d'amidophosphates par le cyclohexanol et l'alcool pinacolique; par MM. <i>Henri Christol</i> et <i>Claude Marty</i> .....	1722
— Contribution à l'étude des oxadiazoles: Dérivés de l'acide phényl-5 oxadiazole-(1.3.4) éthyloïque-2; par MM. <i>Raymond Quelet</i> et <i>René Milcent</i> ..	1583	— Nouvelles synthèses du safranal. Photoxydation de l'ester safranique; par M <sup>me</sup> <i>Magdeleine Mousseron-Canet</i> , MM. <i>Jean-Claude Mani</i> et <i>Jean-Louis Olivé</i> .....	1725
— Préparation de dérivés sélectivement N-alkylés de la diéthylènetriamine; par MM. <i>Georges Gelbard</i> et <i>Paul Rumpf</i> .....	1587	— Réduction électrochimique sélective de quelques dinitrohalogénobenzènes; par MM. <i>André Tallec</i> et <i>Gérard Leroyer</i> .....	1790
— Réaction d'aminomercuration. Principe et résultats préliminaires; par MM. <i>Armand Lattes</i> et <i>Jean-Jacques Périé</i> .....	1591	— Réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de la butanone en milieu alcalin et en milieu acide; par M <sup>me</sup> <i>Simone Jung</i> , MM. <i>Louis Jung</i> et <i>Paul Cordier</i> .....	1793
— Cétones $\alpha$ , $\alpha'$ -dispiranniques; par MM. <i>Jean Brugidou</i> et <i>Henri Christol</i> ..	1595	— Préparation d'amines tertiaires N-vinylques; par M. <i>Armand Lattes</i> et M <sup>lle</sup> <i>Monique Rivière</i> .....	1797
— Régression du cycle perhydrindanique par MM. <i>Robert Granger</i> , <i>Pierre F. G. Nau</i> , <i>Jean-Pierre Girard</i> et <i>Joseph Boussinesq</i> .....	1598	— Transposition d'acides arylsulfoniques; par MM. <i>Henri Zamarlik</i> et <i>Frank Tatibouët</i> .....	1801
— Obtention de cétones $\beta$ et $\gamma$ -alléniques; par MM. <i>Marcel Bertrand</i> et <i>Maurice Santelli</i> .....	1601	— Préparation de dérivés substitués du dicarbométhoxy-3.4 furanne; par MM. <i>Louis Mavoungou Gomès</i> , <i>Maurice Lamant</i> et <i>Olivier Riobé</i> ..	1803
— Réduction sélective, à potentiel contrôlé, de quelques dinitroalcoxybenzènes; par M. <i>André Tallec</i> et M <sup>lle</sup> <i>Marie-José Guéguen</i> .....	1688	— Action des hydrures et halogénohydrures organogermaniques sur le chlorure de propargyle; par MM. <i>Michel Massol</i> , <i>Jacques Satgé</i> et <i>Michel Lesbre</i> .....	1806
— Action des alcoolates et des phénates sur le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne; par MM. <i>Georges Bakassian</i> et <i>Gérard Descotes</i> .....	1691	— Réduction électrochimique sélective de quelques orthodinitrobenzènes substitués; par M. <i>André Tallec</i> ..	1886
— Dérivés siliciés de cétoximes; par M. <i>Émile Frainnet</i> et M <sup>me</sup> <i>Françoise Duboudin</i> .....	1693	— Sur la synthèse et les propriétés des ferrocène-dicarboxaldéhydes. Préparation d'une ferrocénotropolone; par MM. <i>Jean Tirouflet</i> et <i>Claude Moise</i> .....	1889
— Isomérisation thermique des gem-dichlorométhylèncyclopropanes; par MM. <i>Arthur Bezaguet</i> et <i>Marcel Bertrand</i> .....	1697	— Condensation de l'oxo-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène; par M <sup>me</sup> <i>Colette Broquet</i> et M. <i>Jean Bedin</i> .....	1891
— Nouvelle méthode de synthèse et étude stéréochimique de dérivés de la 2 H-benzothiazine-1.4; par M. <i>Jacques Bourdais</i> .....	1701	CATALYSE ORGANIQUE. — Oxydation du butène-1 sur une série de catalyseurs V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> . Étude de la sélectivité; par MM. <i>Michel Blanchard</i> et <i>Jean-Claude Delgrange</i> .....	1231
— Préparation d'alcools $\alpha$ -alléniques; par MM. <i>Élic Michel</i> et <i>Clément Troyanowsky</i> .....	1705		
— Sur l'hydrolyse du $\beta$ -carbéthoxyacrylylmalonate d'éthyle; par M <sup>me</sup> <i>Suzanne Gelin</i> et M. <i>René Gelin</i> ..	1709		
— Synthèse de quelques néohespéridosides-7 de flavanones; par M. <i>Jean Chopin</i> et M <sup>lle</sup> <i>Georgelte Dellamonica</i> .....	1712		

## Chimie biologique.

— Électrophorèse de la zéine sur gel d'amidon; par MM. <i>Jacques Landry</i> et <i>Marc Sallanlin</i> .....	156
---	-----







## II. — AUTEURS.

MM.	Pages.	MM.	Pages.
<b>A</b>			
ABDELAZIZ (JACQUES). — Voir <i>Guérillol (Clande-Roger)</i> et <i>Jacques Abdelaziz</i> .....	466	ANATOL (JÉSUS). — Voir <i>Giraud-Clénet (M<sup>me</sup> Dominique)</i> et <i>M. Jésus Anatol.</i> ..	224
ACHARD (JEAN-CLAUDE) et LOUIS ALBERT. — Réduction du sesquioxyde d'euporium par l'hydrogène. Préparation de l'oxyde $\text{Eu}_2\text{O}_3$ et de certains aluminates européens... 1066		ANDRAC-TAUSSIG (M <sup>me</sup> MONIQUE) [M <sup>me</sup> GÉRARD TAUSSIG]. — Voir <i>Agami (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	852
AGAMI (CLAUDE), M <sup>me</sup> MONIQUE ANDRAC-TAUSSIG et M. CHARLES PRIÉVOST. — Hydrolyse des organomagnésiens crotyliques.....	852	ANDRÉ (J. J.) et GILBERT WEILL. — Résonance paramagnétique du complexe à transfert de charge diméthylaniline-chloranile.....	1413
AGUILERA (ROLAND). — Voir <i>Cahu (M<sup>lle</sup> Michèle)</i> et <i>divers</i> .....	766	ANGHEL (CORNEL). — Voir <i>Rothenstein (Bernhard F.)</i> et <i>divers</i> .....	1766
AILLOUD (PIERRE) et JEAN-PAUL LANGERON. — Sur la purification du fer et du zirconium par déplacement d'une zone « transformée ».. 1656		ANIBIE (JOACHIM). — Voir <i>Hoch (Joseph)</i> et <i>Joachim Anibie</i> .....	858
AÏT-YAHIA (M <sup>me</sup> YAHIA), née CHRISTINE MADEJ. — Voir <i>Gaume-Mahn (M<sup>me</sup> Françoise)</i> et <i>M<sup>me</sup> Christine Aït-Yahia</i> .....	1528	ANTONAKIS (KOSTAS). — Synthèse du phényl-désoxy-3- $\alpha$ -D-galactopyranoside et des <i>p, o, m</i> -crésyl-désoxy-3- $\beta$ -D-galactopyranosides.....	601
ALBERT (LOUIS). — Voir <i>Achard (Jean-Claude)</i> et <i>Louis Albert</i> .....	1066	— Sur l'oxydation périodique du désoxy-3 D-galactose (désoxy-3 D-xylo-hexose) et du désoxy-3 di-o-acétyl-5.6 D-galactofuranose.....	1283
ALBERT (PHILIPPE). — Voir <i>Deyris (M<sup>me</sup> Michèle)</i> et <i>M. Philippe Albert</i> .....	1675	ANTONIK (STANISLAS) et MICHEL LUCQUIN. — Influence de l'acide bromhydrique sur la combustion de basse température du néopentane..	869
— Voir <i>Schweikert (Émile)</i> et <i>Philippe Albert</i> .....	87, 342	ARBUS (M <sup>me</sup> JACQUES), née ANDRÉE COURBON et M. CLAUDE TISSIER. — Constantes de dissociation et structure de l'acide pipéridine carboxylique-2.....	879
ALBERT (PHILIPPE), M <sup>me</sup> MICHÈLE DEYRIS et M. GILLES REVEL. — Sur le dosage de l'oxygène dans l'aluminium et le zirconium par irradiation dans les hélios 3.....	1774	ARMAND (GEORGES) et JEAN LAPUJOLADE. — Désorption gaz-solide : considération sur le facteur préexponentiel.....	1817
ALLEAUME (MARC), M <sup>lle</sup> GLORIA SALAS-CIMINAGO et M. JOSEPH DECAP. — Structure de l'acide para-aminobenzoïque (PAB).....	416	ARMAND (JOSEPH). — Action de bases du type $\text{R}-\text{NH}_2$ sur quelques amidoxhnes.....	592
AMARIGLIO (HENRI). — Voir <i>Amariglio (M<sup>me</sup> Annie)</i> et <i>divers</i> .....	1227	— Voir <i>Convert (M<sup>lle</sup> Odile)</i> et <i>M. Joseph Armand</i> .....	1013
AMARIGLIO (M <sup>me</sup> HENRI), née ANNIE SIMON, MM. HENRI AMARIGLIO et XAVIER DUVAL. — Sur la préparation de catalyseurs par lyophilisation.....	1227	— Voir <i>Souchay (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	985
AMIARD (GASTON). — Voir <i>Velluz (Léon)</i> et <i>divers</i> .....	120	ARNAUD (PAUL). — Voir <i>Barlet (Roger)</i> et <i>divers</i> .....	855
AMIEL (JEAN) et CLAUDE LECAILLE. — Sur une nouvelle méthode d'obtention du rhénium en poudre....	1261	ARNOUL (M <sup>me</sup> ANNE-MARIE). — Pyrolyse de quelques alcanates de manganèse anhydres.....	1372
		ARNOUL (M <sup>lle</sup> ANNE-MARIE) et M <sup>me</sup> COLETTE MALARD. — Contribution à l'étude des alcanates de manganèse II.....	1076
		ASQUIEDGE (M <sup>me</sup> AIMÉ), née MONIQUE GODAIL. — Voir <i>Guillou (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	616



MM.	Pages.	MM.	Pages.
ASSADI-FAR (HAMID). — Voir <i>Elkik (Elias)</i> et <i>Hamid Assadi-Far</i> .....	763	BALEWSKI (LUCJAN), JEAN BRENET et GÉRARD COEFFIER. — Sur la dismutation de sous-oxydes de manganèse en bioxyde.....	172
ASSELINEAU (JEAN). — Voir <i>Mayer (Bernard)</i> et <i>Jean Asselineau</i> .....	668	BALLESTRACCI (RÉGIS). — Combinaisons sulfurées de terres rares et d'argent de type $\text{Th}_3\text{P}_4$ .....	1155
ATLANI (MARTIAL). — Voir <i>Cresson (Pierre)</i> et <i>Martial Atlani</i> .....	1433	— Une classe de nouveaux composés sulfurés de terres rares et d'argent de type $\text{AgTS}_2$ .....	1253
ATTERMO (ROBBY). — Voir <i>Östberg (Gustaf)</i> et <i>Robby Attermo</i> .....	444	BALNY (CLAUDE) et PIERRE DOUZOU. — Étude des mécanismes électroniques induits par excitation optique de dérivés spiropyranes : Expériences de luminescence.....	1235
ATWOOD (MERLE-ROBERT). — Voir <i>Vu (Hai)</i> et <i>divers</i> .....	311	BALNY (CLAUDE), RENÉ SANTUS et PIERRE DOUZOU. — Étude des mécanismes électroniques induits par excitation optique de dérivés spiropyranes. Expérimentation optique et magnétique.....	1311
AUBRY (JACQUES), ROGER DUVAL et BERNARD ROQUES. — Siliciuration superficielle du molybdène en régime de diffusion.....	996	BANDERET (ALBERT). — Voir <i>Callot (Pierre)</i> et <i>Albert Banderet</i> .....	1242
AUBRY (JACQUES), MICHEL FROMONT et ROLAND STREIFF. — Sur l'existence d'un nitrure double de lithium et de calcium.....	1785	BAQUE (PIERRE). — Voir <i>Darras (Raymond)</i> et <i>divers</i> .....	1747
AUBRY (JACQUES) et ROLAND STREIFF. — Influence du traitement de la surface métallique sur l'oxydation du calcium.....	833	BARLET (ROGER), JEAN-LOUIS PIERRE et PAUL ARNAUD. — Application de l'anisotropie diamagnétique à l'étude conformationnelle de cétones $\alpha$ , $\beta$ -éthyléniques en série aliphatique.....	855
AUZANNEAU (MAX). — Voir <i>Bernard (Michel L.)</i> et <i>divers</i> .....	1754	BARRANS (M <sup>lle</sup> YVETTE) et M. JEAN-JACQUES MAISSEU. — Structure cristalline de l' $\alpha$ -chloroacétophène.....	91
AVINENS (CHRISTIAN). — Sur le système $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	1872	BARRET (PIERRE), JEAN-CLAUDE COLSON et M <sup>me</sup> DENISE DELAFOSSE. — Mécanisme de la sulfuration d'oxydes métalliques par le gaz sulfhydrique.....	83
AVRAMEAS (STRATIS) et M <sup>lle</sup> THÉRÈSE THERNYNCK. — Utilisation des polymères insolubles de protéines pour l'isolement d'antigènes et d'anticorps.....	1175	BARRIOL (JEAN) et PHILIPPE DE MONTGOLFIER. — Calcul semi-empirique de l'énergie de dispersion d'un liquide.....	1638
<b>B</b>		BARRIOL (JEAN) et JEAN-LOUIS RIVAIL. — Essais d'interprétation des courbes de relaxation diélectrique dissymétriques.....	468
BACHELET (MAURICE) et JACKY HUGUET. — Utilisation des ultrasons pour la mesure des pressions de vapeur de produits solides hydratés.	1308	BARTHÉLÉMY (PIERRE). — Voir <i>Velluz (Léon)</i> et <i>divers</i> .....	120
BACMANN (JEAN-JACQUES), GEORGES CIZERON et ROGER DELMAS. — Étude du début du frittage du bioxyde d'uranium.....	14	BASSET (MICHEL). — Voir <i>Grèzes (Gaston)</i> et <i>Michel Basset</i> .....	1217
BAGOUIN (M <sup>lle</sup> MICHÈLE), MM. HERVÉ FUZELLIER et ALBERT HÉROLD. — Insertion du trioxyde de soufre dans le graphite.....	1074	BASSET (MICHEL), JEAN ROYON et M <sup>lle</sup> NICOLE TARDY. — Contribution à l'étude du dosage conductimétrique du bioxyde de carbone..	1758
BAGOUIN (M <sup>lle</sup> MICHÈLE), MM. DANIEL GUÉRARD et ALBERT HÉROLD. — Action de la vapeur de lithium sur le graphite.....	557	BASSI (GÉRARD). — Voir <i>Le Fur (M<sup>me</sup> Yvette)</i> et <i>divers</i> .....	632
BAKASSIAN (GEORGES) et GÉRARD DESCOTES. — Action des alcoolates et des phénates sur le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne.....	1691	BATT (JEAN-PIERRE). — Voir <i>Quelet (Raymond)</i> et <i>Jean-Pierre Batt</i> ....	239
BALEUX (BERNARD), M <sup>me</sup> JOSETTE CHUILLON, MM. PATRICK GRAFFIN et JEAN GUASTALLA. — Dosage d'un halogénure d'alkyltriméthyl-ammonium à l'aide du microcoacervat obtenu par action de l'iode sur ce sel.....	1135	BEDIN (JEAN). — Voir <i>Broquet (M<sup>me</sup> Colette)</i> et <i>M. Jean Bedin</i> .....	1891



MM.	Pages.	MM.	Pages.
BELIN (PIERRE). — Voir <i>Fouchecourt (Pierre)</i> et <i>Pierre Belin</i> .....	605	BERTHO (M <sup>lle</sup> GENEVIÈVE). — Voir <i>Souchay (Pierre)</i> et M <sup>lle</sup> Geneviève Bertho.....	42
BELLAVITA (VITO). — Voir <i>Buu-Hoi (Nguyen P.)</i> et <i>divers</i> .....	1204	BERTHOD (M <sup>me</sup> HENRI), née HÉLÈNE ZABOROWSKI et M <sup>me</sup> ALBERTE PULLMAN. — Éléments pour l'étude de la structure électronique des composés soufrés.....	76
BELORGEY (GEORGES). — Voir <i>Combarel (M<sup>me</sup> Marie-Françoise)</i> et <i>divers</i> .....	459	BERTIN (DANIEL-MARCEL) Voir <i>Lumbroso (Henri)</i> et <i>divers</i> .....	36
BENAÏM (JEAN). — Composés propargyliques et alléniques de l'arsenic..	937	BERTON (ALAIN). — Détection galvanique sélective de l'acide fluorhydrique et de ses sels.....	904
BÉNARD (HENRI). — Voir <i>Broer (M<sup>lle</sup> Yvonne)</i> et M. <i>Henri Bénard</i> .....	228	BERTRAND (MARCEL). — Voir <i>Bezaguët (Arthur)</i> et <i>Marcel Bertrand</i> . 428..	1697
BÉNARD (MARC). — Structure électronique du <i>trans</i> -décapentaène (méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée)..	1368	BERTRAND (MARCEL), JOSÉ ELGUERO, ROBERT JACQUIER et JACQUES LE GRAS. Action des hydrazines substituées sur les cétones alléniques et sur les $\beta$ -alcoxyvinylcétones.....	782
BENEZET (LOUIS). — Voir <i>Peyron (Louis)</i> et <i>Louis Benezet</i> .....	1105	BERTRAND (MARCEL) et MAURICE SANTELLI. — Obtention de cétones $\beta$ et $\gamma$ -alléniques.....	1601
BERGES (M <sup>lle</sup> JOSETTE). — Voir <i>Uriel (José)</i> et M <sup>lle</sup> <i>Josette Berges</i> .....	164	BESSON (JEAN). — Voir <i>Bergstein (Arnost)</i> et <i>divers</i> .....	1044
BERGSTEIN (ARNOST), JEAN BESSON et JEAN SPITZ. — Sur une électrode à hydrogène anionique.....	1044	BESSON (JEAN), PIERRE L. BLUM et BERNARD DEL LITTO. — Sur l'hydrolyse d'alliages uranium-thorium-carbone riches en carbone.	1265
BERLIN (ALEXANDRE) et NGUYEN-NGHI. — Susceptibilité magnétique de mélanges solides et liquides de NiCl <sub>2</sub> et de CoCl <sub>2</sub> avec l'eutectique LiCl-KCl.....	1421	BESSON (JEAN), CHARLES DEPORTES et GUY ROBERT. — Conductibilité électrique dans le système oxyde de hafnium-oxyde d'yttrium à haute température.....	527
BERNARD (JEAN) et PIERRE COUCHOT. — Étude radiocristallographique sur les systèmes constitués par Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> et différents sulfates alcalins.....	209	BESSON (JEAN), JACQUES GUITTON et JEAN VALIGNAT. — Les processus initiaux du dépôt cathodique de nickel.....	800
BERNARD (MAURICE A.) et M <sup>lle</sup> ANNIE CHEMIN. — Sur des cyanamides de nickel et de cobalt.....	282	BESSON (JEAN) et ALBERT PELLOUX. — La cinétique d'oxydation du sodium par la vapeur d'eau. Influence de la diffusion en phase gazeuse.....	1579
BERNARD (MICHEL L.), MAX AUZANNEAU et PIERRE JOULAIN. — Étude de l'ablation de combustibles solides par l'acide nitrique concentré. Résultats obtenus dans des conditions normales de température et de pression.....	1754	BESTOUGEFF (MICHEL). — Fractionnement des asphaltes par chromatographie.....	577
— Id. Interprétation de la loi d'ablation aux faibles vitesses d'écoulement..	1837	BEZAGUET (ARTHUR) et MARCEL BERTRAND. — Réactivité comparée des dialcoyl-3.3 diènes-1.2 et des vinylidénecyclopropanes à l'égard du dichloro- et du dibromocarbène..	428
BERNARD (MICHEL L.), MICHEL GRANET et M <sup>lle</sup> DANIELE VEYSIÈRE. — Lois empiriques de vitesse dans les réactions hypergoliques du type liquide-solide....	1641	— Isomérisation thermique des gem-dichlorométhylénecyclopropanes...	1697
BERNADON (CLAUDE). — Voir <i>Huet (François)</i> et <i>divers</i> .....	1328	BIGORGNE (MICHAËL). — Voir <i>Kahn (Olivier)</i> et <i>Michaël Bigorgne</i> .....	906
BERNIER (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Chauvel (Christian)</i> et <i>divers</i> .....	1424	BILLIET (YVES), M <sup>me</sup> IRÈNE MORGENSTERN-BADARAU, MM. PAUL POIX et ANDRÉ MICHEL. — A propos d'une publication récente sur l'orthotitanate de zinc.	751
BERRY (M <sup>me</sup> JEAN-LOUIS), née LAURE TURCAN et M. JEAN PAÏDASSI. — Sur la cinétique et le mécanisme de réaction du nickel avec l'oxygène aux températures élevées.....	1353	BINENFELD (ZLATKO J.) et ALEXANDRE F. DAMANSKI. — Utilisation des	
— Sur l'origine de la brisure de la courbe d'Arrhenius traduisant la cinétique de la réaction du nickel avec l'oxygène aux températures élevées....	1553		



MM.	Pages.	MM.	Pages.
chlorures métalliques <i>in statu nascendi</i> comme catalyseurs de sulfuration. Quelques nouveaux polysulfures naphthaléniques et anthracéniques.....	504	BOUAZIZ (ROGER), GÉRARD PAPIN et ANTOINE-PIERRE ROLLET. — L'oxyde de sodium et le système binaire : oxyde-hydroxyde de sodium.....	1051
BLANC (GÉRARD). — Action du carbone en solution solide dans le fer de haute pureté sur la mobilité des parois de domaines ferromagnétiques.	811	BOUCHAUD (JEAN-PIERRE), M <sup>me</sup> ÉLIANE FRUCHART, MM. GÉRARD LORTHIOIR et ROBERT FRUCHART. — Mise en évidence d'une transition du premier ordre dans le nitrure Mn <sub>3</sub> GaN.....	640
BLANCHARD (MICHEL) et JEAN-CLAUDE DELGRANGE. — Oxydation du butène-1 sur une série de catalyseurs V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> . Étude de la sélectivité.....	1231	BOUDET (ROGER) et M <sup>me</sup> DANIELLE BOURGOIN-LEGAY. — Préparation d'un composé nouveau : la mercapto-2 benzylamine par hydrogénation du mercapto-2 benzamide et étude de la substance obtenue..	596
BLUM (PIERRE L.). — Voir <i>Besson (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	1265	BOUISSIÈRES (GEORGES). — Voir <i>Stchouzkoy (M<sup>lle</sup> Tatiana)</i> et <i>divers</i> .....	1845
BOBO (JEAN-CLAUDE). — Sur une phase nouvelle dans le système cobalt-uranium-oxygène.....	553	BOURDAIS (JACQUES). — Étude par résonance magnétique nucléaire de dérivés de la 2 H-benzothiazine-1.4. La non-équivalence des protons du substituant 2-méthylène.....	495
BOCQUET (JEAN-PIERRE) et PAUL LACOMBE. — Étude de l'électrolyse du protoxyde de manganèse entre électrodes insolubles (Pt).....	914	— Nouvelle méthode de synthèse et étude stéréochimique de dérivés de la 2 H-benzothiazine-1.4.....	1701
BOILEAU (M <sup>lle</sup> SYLVIE) et M. PIERRE SIGWALT. — Stabilité de quelques composés organométalliques dans l'hexamétopol.....	1165	BOURGOIN (M <sup>me</sup> ROBERT), née DENISE FRONT. — Voir <i>Boudet (Roger)</i> et <i>M<sup>me</sup> Danièle Bourgoin-Legay</i> .....	596
BONNEMAY (MAURICE), GUY BRONOËL, EUGÈNE LEVART, ARTHUR A. PILLA et M <sup>me</sup> ÉVELYNE NAKACHE. — Étude de la distribution du courant à une électrode monotubulaire à triple contact....	63	BOURILLOT (MICHEL), PAUL ROSTAING et GÉRARD DESCOTES. — Étude de l'isomérisation thermique des nitrooléfines.....	1080
BONNET (JEAN-PIERRE). — Voir <i>Laurent (Jean-Pierre)</i> et <i>Jean-Pierre Bonnet</i> .....	1109	BOUSSINESQ (JOSEPH). — Voir <i>Granger (Robert)</i> et <i>divers</i> .....	1598
BONNETAIN (LUCIEN). — Voir <i>Laurent (André)</i> et <i>Lucien Bonnetain</i> .....	1834	BOUTIN (CHRISTIAN). — Voir <i>Gelin (René)</i> et <i>divers</i> .....	1084
BONNIER (ÉTIENNE). — Voir <i>Jounel (Bruno)</i> et <i>divers</i> .....	815	BOUYER (MICHEL). — Voir <i>Wiemann (Joseph)</i> et <i>Michel Bouyer</i> .....	1271
— Voir <i>Martin-Garin (M<sup>me</sup> Régina)</i> et <i>divers</i> .....	335	BOYER (FRANÇOIS) et JEAN DÉCOMBE. — Sur la cyclisation des dérivés arylaminés des hydroxyméthylène-cyclohexénones.....	145
— Voir <i>Massart (Georges)</i> et <i>divers</i> . 185,	265	BOYER (PIERRE). — Méthode de mesure de la permittivité des liquides polaires.....	1449
— Voir <i>Petot (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	819	BRACHET (M <sup>me</sup> JEAN), née MARCELLE ROLLAND. — Conditions électrochimique et structurale d'initiation de la fissuration par corrosion sous tension de fils d'acier non allié à 0,8 % C.....	261
BONNIN (ANDRÉ). — Voir <i>Lecerf (André)</i> et <i>divers</i> .....	352	BBAZIER (JEAN-FRANÇOIS) FERDINAND MATHIS et ROBERT WOLF. — Synthèse de quelques composés organiques du phosphore.....	1393
BONNIN (ANDRÉ) et ANDRÉ LECERF. — Deux nouveaux chromates de fer; FeCrO <sub>4</sub> OH et KF <sub>3</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ..	1782	BRÉANT (M <sup>me</sup> CLAUDE), née MYLÈNE ALLOYAU. — Propriétés acide-base de la dithizone dans le diméthylformamide.....	346
BORDET (M <sup>lle</sup> CLAUDETTE) et M. GEORGES MICHEL. — Les nocardols, alcools à haut poids moléculaire de <i>Nocardia asteroides</i> .....	1294		
— Isolement et structure des Nocardones, cétones à haut poids moléculaire de <i>Nocardia asteroides</i> .....	1810		
BOTHOREL (PIERRE). — Voir <i>Fourche (Georges)</i> et <i>divers</i> .....	1813		
BOTTON (MARCEL DE). — Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Obtention à partir d'une cétone éthylénique, l'isophorone.....	848		







MM.	Pages.	MM.	Pages.
PATY. — Préparation et propriétés d'amides fluorés dérivant de composés hétérocycliques azotés saturés..	1200	radiolyse du tétranitrométhane à 77°K.....	789
CANAC (M <sup>lle</sup> FRANÇOISE). — Voir <i>Buzas (André)</i> et <i>divers</i> .....	658, 845	CHADENSON (M <sup>lle</sup> MICHÈLE). — Voir <i>Chopin (Jean)</i> et M <sup>lle</sup> Michèle Chadenson.....	662
CAREL (CLAUDE). — Variations du coefficient de dilatation linéaire de deux variétés de wüstite solide et ordre de leur transformation mutuelle.....	1627	CHAMBEROD (ANDRÉ). — Voir <i>Chambbron (William)</i> et <i>divers</i> .....	1417
CARO (PAUL). — Sur l'existence apparente d'un « ion complexe » $\text{Li}_2\text{O}_2^+$ ou $\text{LiO}^+$ dans de nombreux composés des terres rares.....	992	CHAMBRON (WILLIAM), ANDRÉ CHAMBEROD et JEAN PAULEVÉ. — Stades de diffusion dans un alliage de fer-nickel 50 % irradié aux électrons et aux neutrons.....	1417
CARTRON (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Renault (Jean)</i> et <i>Jean-Claude Cartron</i> .....	1161	CHAMPION (PAUL), GUY RAFFARD et JEAN ROYON. — Contribution à l'étude expérimentale de l'oxydo-réduction des sels de fer dans l'éthanenitrile.....	523
CASALOT (ANDRÉ). — Voir <i>Galy (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	1055	CHAMPREDON (CLAUDE). — Voir <i>Frenial (Jean-Michel)</i> et <i>divers</i> .....	356
CASES (JEAN). — Sur la détermination du point de charge nulle des tectosilicates en milieu aqueux.....	1456	CHAMPY (M <sup>me</sup> CHRISTIAN), née SIMONE HATEM. — Actions comparées de l'adénine et de l'imidazole sur la scission hydraulique du phthalimide.....	18
CASTAGNA (BERNARD). — Voir <i>Hagenmuller (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	418	CHAO (M <sup>me</sup> RAMON), née FÉLISA ORTEGA et M. MAX COSTA. — Étude expérimentale de la cinétique de corrosion électrochimique de l'amalgame de cuivre par les traces d'oxygène.....	1357
CASTAN (M <sup>me</sup> SERGE), née PAULE EYRIES et M. JEAN-FRANÇOIS LABARRE. — Sur la structure électronique (méthode L. C. A. O.) de quelques types de composés carbonylés $\alpha$ -acétyléniques aliphatiques.....	80	CHAPIRO (ADOLPHE), M <sup>me</sup> ANNA-MARIA JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et M. DANIEL ROUSSEL. — Greffage radiochimique à l'état vitreux.....	1132
— Étude magnétooptique de l'isomérisation <i>cis-trans</i> dans quelques acides et esters $\alpha$ -éthyléniques aliphatiques.	1301	CHAPIRO (ADOLPHE), MEIR LAHAV et GERHARDT M. J. SCHMIDT. — Sur la dimérisation et la polymérisation de quelques diènes disubstitués à l'état cristallisé sous l'action des rayons ultraviolets et $\gamma$ .....	872
CASTAN (M <sup>me</sup> SERGE), MM. ANDRÉ TURPIN et JEAN-FRANÇOIS LABARRE. — Structure électronique (méthode L. C. A. O.) de quelques composés d'addition des hydracides sur les diesters aliphatiques de l'acide acétylène-dicarboxylique..	406	CHAPRON (YVES), ENRIQUE GRAZIANI et HENRI FRANÇOIS. — Étude du comportement polarographique du complexe arsenazo-uranyl....	1247
CAUBET (JACQUES-JEAN) et JEAN-MARIE GEORGES. — Traitements électrochimiques de surfaces métalliques frottantes.....	1664	CHARBONNIÈRE (ROBERT) et ANDRÉ GUILBOT. — Action du rayonnement $\gamma$ du $^{60}\text{Co}$ sur l'amidon. Évolution de l'état d'organisation des amidons de Maïs et de Pomme de terre irradiés secs et humides.....	545
CAUQUIS (GEORGES) et DENIS SERVE. — Oxydation électrochimique des ions perchlorate et nitrate au sein du nitrométhane.....	1516	CHARRIER (JACQUES). — Voir <i>Gasc (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	455
CAUVIN (BERNARD). — Voir <i>Bui-Khac-Diep</i> et <i>Bernard Cauvin</i> .....	1010	CHAUVEL (CHRISTIAN), JEAN-CLAUDE BERNIER et ANDRÉ MICHEL. — Sur deux nouvelles perovskites ternaires comportant du vanadium trivalent.....	1424
CHABAUD (JEAN-PIERRE). — Voir <i>Mousseron-Canet (M<sup>me</sup> Magdeleine)</i> et <i>divers</i> .....	1025	CHAUVET (JULES). — Voir <i>Bréchol (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	1605
CHACHATY (CLAUDE). — Étude par résonance paramagnétique électronique des radicaux formés par irradiation $\gamma$ à 77°K de composés nitrés.....	680	CHEMIN (M <sup>lle</sup> ANNIE). — Voir <i>Bernard (Maurice-A.)</i> et M <sup>lle</sup> Annie Chemin.	282
CHACHATY (CLAUDE) et CHARLES ROSILIO. — Étude par résonance paramagnétique électronique de la			



MM.	Pages.	MM.	Pages.
CHENAULT (JACQUES) et FRANK TIBOUËT. — Préparation d'organocadmiums à partir du cadmium métallique.....	499	COEFFIER (GÉRARD). — Voir <i>Balewski (Lucjan)</i> et <i>divers</i> .....	172
CHEUTIN (M <sup>me</sup> ANDRÉE) [M <sup>me</sup> JEAN-PAUL MATHIEU]. — Voir <i>Royer (René)</i> et <i>divers</i> .....	1286	COIN (M <sup>me</sup> CHARLOTTE). — Voir <i>Duclos (Jacques)</i> et M <sup>me</sup> <i>Charlotte Cohn</i> .....	1
CHEVROT (CLAUDE). — Voir <i>Périchon (Jacques)</i> et <i>divers</i> .....	1644	COING-BOYAT (JEAN). — Voir <i>Le Fur (M<sup>me</sup> Yvette)</i> et <i>divers</i> .....	632
CHIERICI (LUIGI). — Voir <i>Dascola (Gennaro)</i> et <i>divers</i> .....	1617	COLLET (LUC-HENRY) et BERNARD GROLLEAU. — Sur une curieuse discontinuité de polarisation cathodique du platine, du palladium et du nickel par l'hydrogène.....	620
CHOPIN (FRANÇOIS). — Voir <i>Hagenmuller (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	418	COLLETER (JEAN-CLAUDE) et MICHEL GADRET. — Structure cristalline du chlorhydrate d'éthionamide (éthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine). — Structure du bromhydrate d'éthionamide (éthyl-2 thiocarbamoyl-4 pyridine).....	93 1370
CHOPIN (JEAN) et M <sup>lle</sup> MICHÈLE CHADENSON. — Transposition de Wessely-Moser des trihydroxy-5.7.4' méthyl-6 et méthyl-8 flavones (méthyl-6 et méthyl-8 apigénines) dans les conditions d'isomérisation des C-glycoflavonoïdes.....	662	— Structure de la thiocarbamoyl-4 pyridine.....	1569
CHOPIN (JEAN) et M <sup>lle</sup> GEORGETTE DELLAMONICA. — Synthèse de quelques néohespéridosides-7 de flavanones.....	1712	COLLONGUES (ROBERT). — Voir <i>Perez y Jorba (M<sup>me</sup> Monique)</i> et M. <i>Robert Collongues</i> .....	275
CHRÉTIEN (ANDRÉ) et MICHEL LELONG. — Sur un complexe basique à comportement inhabituel dans le système H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	478	COLONGE (JEAN) et FRANÇOIS GUIGUES. — Sur le passage des nitriles $\delta$ -alcools aux olides-1.5 et aux hydroxy-2 tétrahydropyranes.....	426
CHRÉTIEN (ANDRÉ) et CLAUDE POMMIER. — Sur les hydrates du chlorure d'uranium IV. Deux phénomènes exceptionnels : périclaxie avec glace et vitrification multiple.....	644	COLSON (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Barret (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	83
CHRISTOL (HENRI). — Voir <i>Brugidou (Jean)</i> et <i>Henri Christol</i> .....	1595	COMBAREL (M <sup>me</sup> ALAIN), née MARIE-FRANÇOISE SAGET, MM. GEORGES BELORGEY, MARCEL JOZEFOWICZ, LIANG-TSÉ YU et RENÉ BUVET. — Conductivité en courant continu des polyanilines oligomères : Influence de l'état acide-base sur la conductivité électronique.....	459
CHRISTOL (HENRI) et CLAUDE MARTY. — Transestérification de phosphonates par le cyclohexanol et l'alcool pinacolique.....	1546	CONARD (JACQUES). — Voir <i>Gradztajn (M<sup>me</sup> Sonia)</i> et M. <i>Jacques Conard</i> ..	1213
— Transestérification de phosphinates et alcoololyse d'amidophosphates par le cyclohexanol et l'alcool pinacolique.....	1722	CONNAN (ROGER), M <sup>me</sup> JOSETTE DUPUY et M. JEAN BRENET. — Contribution à l'étude du pouvoir thermoélectrique initial du mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium fondu.....	1120
CHUCHE (JOSSELIN) et JOSEPH WIE-MANN. — Transposition de Cope des éthane-diols $\alpha, \alpha'$ -diéthyléniques du type R—CH=CH—CH(OH) —CH(OH)—CH=CH—R...	567	CONVERT (M <sup>lle</sup> ODILE) et M. JOSEPH ARMAND. — Préparations de quelques $\alpha$ -cétols et de leurs oximes à partir de nitroalcools.....	1013
CHUILLON (M <sup>me</sup> JOSETTE). — Voir <i>Baleux (Bernard)</i> et <i>divers</i> .....	1135	CORDIER (PAUL). — Voir <i>Jung (M<sup>me</sup> Simone)</i> et <i>divers</i> .....	1793
CIZERON (GEORGES). — Voir <i>Bacmann (Jean-Jacques)</i> et <i>divers</i> .....	14	— Voir <i>Schneider (Jean-Paul)</i> et <i>Paul Cordier</i> .....	930
CIZERON (GEORGES) et M <sup>me</sup> MONIQUE OXLEY. — Sur le faciès microfractographique de rupture d'échantillons de fer ex-carbonyle frittés en phase $\gamma$ .....	534	CORNU (GUY). — Voir <i>Wojtkowiak (Bruno)</i> et <i>Guy Cornu</i> .....	305
CLAUSS (AUGUSTE). — Voir <i>Schmuck (Jacques)</i> et <i>Auguste Clauss</i> .....	1852	CORRIU (ROBERT) et GUY DABOSI. — Réactivité des solutions d'halogénures d'acétyle et d'acides protoniques forts. Nature des espèces réactives dans les systèmes HClO <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> COCl et HSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COCl.....	1088
CLECHET (PAUL). — Voir <i>Loiseleur (Bernard)</i> et <i>divers</i> .....	1635		



MM.	Pages.	MM.	Pages.
CORSET (JACQUES), PHAM VAN HUONG et JEAN LASCOMBE. — Étude par spectroscopie infrarouge des rotations de l'ammoniac en solution.....	959	déhydes diéniques par vinylation d'alcools $\alpha$ , $\alpha'$ -bi-éthyléniques....	1157
COSTA (MAX). — Voir <i>Chao</i> (M <sup>me</sup> Félicia) et M. <i>Max Costa</i> .....	1357	CROSON (M <sup>me</sup> FRANÇOIS), née MADELEINE GIRARDOT. — Voir <i>Bréchet</i> (Paul) et <i>divers</i> .....	1605
COTTREAU (M <sup>me</sup> BERNARD), née DANIÈLE BOUILLAUD. — Voir <i>Hardy</i> (Antoine) et M <sup>me</sup> <i>Danièle Cottreau</i> ..	739	CROUZET (M <sup>me</sup> PIERRE), née FLORETTE TOURRETTE. — Voir <i>Mousseron-Canel</i> (M <sup>me</sup> Magdeleine) et <i>divers</i> ..	1025
COTTRET (M <sup>lle</sup> LOUISE). — Voir <i>Mergault</i> (Pierre) et <i>divers</i> .....	1824	CUBAUD (JEAN-CLAUDE), MICHEL MURAT et CHARLES EYRAUD. — Analyse dilatométrique du ciment Portland artificiel entre 25 et 1000°C.....	977
COUCHOT (PIERRE). — Voir <i>Bernard</i> (Jean) et <i>Pierre Couchot</i> .....	209	CURÉ (M <sup>me</sup> JACQUES), née JACQUELINE LOULIER. — Voir <i>Gaudemar</i> (Marcel) et M <sup>me</sup> <i>Jacqueline Curé</i> ..	213
COUDANE (HUBERT). — Voir <i>Emptoz</i> (Gérard) et <i>divers</i> .....	655	<b>D</b>	
COUDANE (HUBERT), M <sup>me</sup> ÉRICA HENRY-BASCH, MM. JACQUES MICHEL, BERNARD MARX, FRANÇOIS HUET et PIERRE FRÉON. — Sur le problème de la structure des organocadmiens, étude des complexes « dialcoyl-cadmium, bromure de magnésium ».....	861	DABOSI (Guy). — Voir <i>Corriu</i> (Robert) et <i>Guy Dabosi</i> .....	1088
COURBIS (PIERRE) et ANDRÉ GUILLEMONAT. — Oxydation anodique de l'acétate de sodium en présence de carbures éthyléniques aliphatiques.....	1435	DAGRON (CHRISTIAN). — Sur une série d'halogénosulfures de lanthane et de cérium.....	1575
COURTY (CLÉMENT). — Diffusion des électrolytes.....	46	DAGUENET (MICHEL). — Étude de la convection naturelle en solutions concentrées : relation entre la hauteur d'une électrode verticale et le courant limite de diffusion.....	706
— Id. partiellement dissociés et conséquence.....	517	DALLE (JEAN-PAUL). — Voir <i>Mousseron-Canel</i> (M <sup>me</sup> Magdeleine) et <i>divers</i> ..	1397
— Sur les très faibles courants électrolytiques.....	1041	DAMANSKI (ALEXANDRE F.). — Voir <i>Binenfeld</i> (Zlatko J.) et <i>Alexandre F. Damanski</i> .....	504
COURTY (PHILIPPE). — Voir <i>Trombe</i> (Félix) et <i>divers</i> .....	910	DAMON (JEAN-LOUIS), FRANÇOIS PERMINGEAT et JEAN PROTAS. — Étude structurale du composé $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$ .....	1671
COURVILLE (M <sup>me</sup> VICTOR DE), née ANNICK PICHEVIN. — Sur les constantes d'ionisation des anilines substituées.....	1196	DANG-QUOC-QUAN. — Sur les $\alpha$ -dichlorocyclopentanones : préparation et structure.....	924
COURVILLE (M <sup>me</sup> VICTOR DE) et M <sup>me</sup> LILIANE KERISIT. — Spectres ultraviolets des anilines et des ions aniliniums substitués.....	362	DANOT (MICHEL) et JEAN ROUXEL. — Préparation et réseau cristallin de l'oxybromure $\text{CrOBr}$ .....	1879
COUTROT (PHILIPPE), CONSTANTIN GEORGOULIS et BERNARD GROSS. — Remarques sur des interactions, révélées par spectrométrie infrarouge, entre l'acide bromhydrique et quelques alcools aliphatiques dans le tétrachlorure de carbone.....	131	DARRAS (RAYMOND), HENRI LORRIERS, PIERRE BAQUE et ROGER CAILLAT. — Sur le mécanisme de l'oxydation des alliages zirconium-cuivre dans l'anhydride carbonique aux températures élevées.....	1717
CRASNIER (FRANÇOIS). — Voir <i>Labarre</i> (Jean-François) et <i>divers</i> .....	1139	DARRIET (JACQUES). — Voir <i>Hagenmuller</i> (Paul) et <i>divers</i> .....	99
CRESSON (PIERRE) et MARTIAL ATLANI. — Obtention d'aldéhydes à systèmes ène-yne en $\gamma$ , par vinylation d'alcools $\alpha$ -éthyléniques $\alpha'$ -acétyléniques.....	1433	DASCOLA (GENNARO), D. CAMILLO GIORI, VITTORIO VARACCA et LUIGI CHIERICI. — Résonance paramagnétique électronique des radicaux libres lors de la formation des noirs d'oxypyrrrol.....	1617
CRESSON (PIERRE) et M <sup>me</sup> LUCIENNE LACOUR. — Obtention d'al-		DAUPHIN (GÉRARD). — Voir <i>Réral</i> (M <sup>me</sup> Berthe) et <i>divers</i> .....	1318
		DAUTEL (CLAUDE). — Voir <i>Norbert</i> (Alain) et <i>Claude Dautel</i> .....	1534



MM.	Pages.	MM.	Pages.
DAUTREPPE (DANIEL). — Voir <i>Marchand (André) et divers</i> .....	1770	DELLAMONICA (M <sup>lle</sup> GEORGETTE). — Voir <i>Chopin (Jean) et M<sup>lle</sup> Georgette Dellamonica</i> .....	1712
DAVIGNON (LÉON). — Étude de l'action de l'oxygène sur le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale en poudre..	1321	DEL LITTO (BERNARD). — Voir <i>Besson (Jean) et divers</i> .....	1265
— Id. de l'anhydride sulfureux sur le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale.	1380	DELMARE (JEAN-PIERRE), HENRI LE BRUSQ, JEAN-JACQUES OEHLIG et FERNAND MARION. — Mise au point d'un système réglable de désoxygénation ou d'oxygénation automatique de gaz non combustibles.....	1250
DEBUIGNE (JEAN). — Voir <i>Dubertret (Alain) et divers</i> .....	1571	DELMAS (ROGER). — Voir <i>Bacmann (Jean-Jacques) et divers</i> .....	14
DECAP (JOSEPH). — Voir <i>Alleaume (Marc) et divers</i> .....	416	DELMON (BERNARD). — Voir <i>Verhoeven (Werner) et Bernard Delmon</i> .....	33
DECKER (CHRISTIAN), M <sup>lle</sup> MONIQUE VACHEROT et M. JEAN MARCHAL. — <i>Erratums</i> relatifs à une précédente communication (tome 261, 1965, p. 5104) : Étude par chromatographie en phase gazeuse des produits légers de la radiolyse du polyoxyéthylène glycol en solution aqueuse.....	439	DELOBBE (ANDRÉ) et RAYMOND DE-DONDER. — Étude de la polymérisation de la lévane-sucrase de <i>B. subtilis</i> sous l'action du citrate ammoniacoferrique.....	160
DECKER (M <sup>me</sup> CHRISTIAN), née DANIELLE FREYSS. — Voir <i>Zillion (Jean-Georges) et divers</i> .....	726	DEL RE (GIUSEPPE). — Voir <i>Diner (Simon) et divers</i> .....	826
DÉCOMBE (JEAN). — Voir <i>Boyer (François) et Jean Décombe</i> .....	145	DEMARNE (HENRI). — Composés acétyléniques de l'aluminium.....	289
— Voir <i>Dormond (Alain) et divers</i> .....	940	DEMERSEMAN (PIERRE). — Voir <i>Royer (René) et divers</i> .....	1286
— Voir <i>Fournier (Claude) et Jean Decombe</i> .....	507	DENIAU (JEAN). — Voir <i>Henry-Basch (M<sup>me</sup> Érica) et divers</i> .....	598
DEDONDER (RAYMOND). — Voir <i>Delobbe (André) et Raymond Dedonder</i> .....	160	DEPORTES (CHARLES). — Voir <i>Besson (Jean) et divers</i> .....	527
DEGRAS (DENIS ABEL). — Sur l'adsorption de l'oxyde de carbone sur la face (110) du nickel.....	1737	DEROCQUE (JEAN-LUC). — Voir <i>Royer (René) et divers</i> .....	1286
DEHAND (JEAN), ROBERT DORSCHNER et RAYMOND ROHMER. — Sur quelques complexes thiocyanés du tantale pentavalent en solution alcoolique.....	1882	DESCOTES (GÉRARD). — Voir <i>Bakassian (Georges) et Gérard Descotes</i> .....	1691
DELAFOSSÉ (M <sup>me</sup> MAURICE), née DENISE CAUCHOIS. — Voir <i>Barrel (Pierre) et divers</i> .....	83	— Voir <i>Bourillol (Michel) et divers</i> .....	1080
DEPLACE (JEAN), JACQUES HILLAIRET et ALAIN SILVENT. — Étude par frottement intérieur de la migration du carbone interstitiel dans les alliages fer-aluminium, à haute teneur en aluminium.....	319	— Voir <i>Cahu (M<sup>lle</sup> Michèle) et divers</i> ...	766
DELÉPINE (MARCEL)† et M <sup>lle</sup> FERNANDE LARÈZE. — Hydrolyse photochimique et thermique de l'anion pentachloropyridinoiridate.	822	DESRÉ (PIERRE). — Voir <i>Martin-Garin (M<sup>me</sup> Régina) et divers</i> .....	335
DELEPLANQUE (MICHEL), ANDRÉ KAHANE et ALBERTO SERRA. — Étude par absorption infrarouge d'un nitrate double de lantane et de magnésium entre 4 000 et 1250 cm <sup>-1</sup> .....	52	— Voir <i>Massart (Georges) et divers</i> .....	265
DELGRANGE (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Blanchard (Michel) et Jean-Claude Delgrange</i> .....	1231	DESSAUX (M <sup>lle</sup> ODILE), MM. PIERRE GOUDMAND et GUY PANNETIER. — Chimiluminescences dans les réactions de la molécule N <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> ) sur le benzène et le toluène à la température de 77°K.....	1508
		DESWARTE (STÉPHANE) et PIERRE SOUCHAY. — Action des acides et de l'hydroxylamine sur les oximes du nitropropanedial.....	981
		DEVAUD (M <sup>lle</sup> MARGUERITE). — Étude polarographique du trichloroéthyl-étain.....	702
		DEVILLERS (CLAUDE). — Photolyse-éclair du sous-oxyde de carbone...	1485
		DEYRIS (M <sup>me</sup> BERNARD), née MICHÈLE BOURBOUZE. — Voir <i>Albert (Philippe) et divers</i> .....	1774
		DEYRIS (M <sup>me</sup> BERNARD) et M. PHILIPPE ALBERT. — Sur l'étude des possibilités de dosage de l'oxygène dans l'aluminium par irradiation dans les particules α.....	1675



MM.	Pages.	MM.	Pages.
DIDENOT (M <sup>me</sup> DOMINIQUE), née ÉVELYNE GRALL. — Voir <i>Rapoporl</i> (Georges) et M <sup>me</sup> Évelyne Didenol..	1172	DOUCET (YVES) et M <sup>lle</sup> CATHERINE VALLET. — Détermination et étude thermodynamique du liquidus du système nitrate de potassium-nitrate de calcium.....	1181
DIMITROV (OMOURTAGUE). — Voir <i>Dubois</i> (Bernard) et <i>Omourtague Dimitrov</i> .....	807	DOUPEUX (HENRI) et PIERRE MARTINET. — Chloration du diphényl-1.1 propyne-2 ol-1 par action du trichlorure de phosphore et du chlorure de thionyle.....	588
— Voir <i>Kuchař</i> (Lumir) et <i>Omourtague Dimitrov</i> .....	718	DOUZOU (PIERRE). — Voir <i>Balny</i> (Claude) et <i>Pierre Douzou</i> .....	1235
— Voir <i>Merklen</i> (Pierre) et <i>Omourtague Dimitrov</i> .....	967, 1361	— Voir <i>Balny</i> (Claude) et <i>divers</i> .....	1311
DINER (SIMON), GIUSEPPE DEL RE et BERNARD PULLMAN. — Étude de la spectroscopie de masse des pyrimidines biologiques par la méthode de Hückel.....	826	DRAN (M <sup>me</sup> RAYMONDE) et M. THIERRY PRANGE. — Synthèse de dérivés d'acides tétrahydro-1.2.3.6 phtaliques aryl-3 alcoyl-5 et préparation des anhydrides d'acides phtaliques correspondants.....	492
DODÉ (MAURICE). — Voir <i>Gerdanian</i> (Paul) et <i>Maurice Dodé</i> .....	796	DREUX (CLAUDE), MAURICE-LOUIS GIRARD et PIERRE SOUCHAY. — Processus de réduction et d'oxydation électrochimique de composés hétérocycliques dérivant de la thiazolidine.....	1565
DOMANGE (LOUIS). — Voir <i>Guillard</i> (M <sup>lle</sup> Micheline) et <i>divers</i> .....	1002	DREUX (JACQUES). — Voir <i>Palsky</i> (Alain) et <i>divers</i> .....	1543
— Voir <i>Vovan Tien</i> et <i>divers</i> .....	278	— Voir <i>Royer</i> (Jean) et <i>Jacques Dreux</i> ..	927
— <i>Erratums</i> .....	1179	— Voir <i>Schirmann</i> (Jean-Pierre) et <i>Jacques Dreux</i> .....	652
DONNET (JEAN-BAPTISTE), CLAUDE ECKHARDT, PAUL HORN, SAMUEL PREMILAT et ANDRIES VOET. — Étude par diffusion de la lumière du degré d'agglomération de noirs de carbone pour caoutchouc.	1557	DRILLAT (JEAN). — Voir <i>Euverle</i> (M <sup>lle</sup> Marie-Odile) et M. Jean Drillat.....	882
DONNET (JEAN-BAPTISTE), M <sup>lle</sup> LOUISE-ANNE LIBIS, MM. ROLAND FURSTENBERGER et GÉRARD RIESS. — Détermination des sites actifs du noir de carbone par réaction avec les radicaux isobutyronitriles marqués au carbone 14.....	178	DUBERTRET (ALAIN), JEAN DE-BUIGNE et PIERRE LEHR. — Sur la dureté des zones de diffusion de l'oxygène dans le zirconium massif oxydé.....	1571
DO QUANG KIM, YVES WILBERT et FERNAND MARION. — Sur la détermination directe des équilibres des oxydes de manganèse à haute température.....	756	DUBERTRET (ALAIN) et PIERRE LEHR. — Étude de la dureté des alliages zirconium-oxygène.....	1147
DORLOT (JEAN-MARIE). — Voir <i>Gouzou</i> (Jacques) et <i>Jean-Marie Dorlot</i> . 67,	890	DUBOIS (BERNARD) et OMOURTAGUE DIMITROV. — Sur la variation avec la température de recuit de l'amortissement interne du nickel fortement déformé.....	807
DORMOND (ALAIN), JEAN-PIERRE RAVOUX et JEAN DECOMBE. — Contribution à la Chimie du ferrocène.....	940	DUBOIS (JACQUES-ÉMILE) et MARC DUBOIS. — Stéréosélectivité dans l'addition d'un organomagnésien mixte sur les isomères <i>cis</i> et <i>trans</i> d'un système carbonylé $\alpha$ , $\beta$ -éthylénique <i>s-cis</i> .....	431
DORSCHNER (ROBERT). — Voir <i>Dehand</i> (Jean) et <i>divers</i> .....	1882	DUBOIS (JACQUES-ÉMILE), PIERRE-CAMILLE LACAZE et ALBERT MARIE DE FICQUELMONT. — Étude voltammétrique de l'hexamétapol (HMPT). Choix d'électrodes de référence et détermination du domaine d'électroactivité dans le cas d'une électrode de platine tournante.....	181
DOU (HENRI J. M.) et BRIAN M. LYNCH. — Phénylation radicalaire de composés hétérocycliques bicycliques.....	1537	— Id. Déplacement des courbes cathodiques en fonction de la concentra-	
DOU (HENRI J. M.) et JACQUES METZGER. — Réactivité des méthyl-2 méthyl-4 1-butyl-4 thiazoles et de la méthyl-4 pyridine vis-à-vis des radicaux libres phényle.....	687		
DOUCE (ROLAND), M <sup>lle</sup> MARGUERITE FAURE et M <sup>me</sup> JACQUELINE MARÉCHAL. — Le phosphatidyl-méthanol, un phospholipide isolé d'une souche de crown-gall de vigne.....	1549		







MM.	Pages.	MM.	Pages.
FAVRE (M <sup>me</sup> JEAN-PAUL), née ÉDITH COTTET et M. MARCEL GAUDEMAR. — Sur la préparation des allylboronates et allénylboronates d'alcoyles.....	1332	FOUCHECOURT (PIERRE) et PIERRE BELIN. — Formation de l'ion complexe $[\text{Cr YH}_2\text{O}]^-$ à partir de mélanges de solutions de Cr (VI) et d'acide éthylène-dinitrilotétracétique en milieu acide.....	605
FAYET (PHILIPPE). — Étude par diffraction des rayons X de l'action de l'eau sur les fils d'alcool polyvinyle.....	1238	FOUQUET (JACQUES DE). — Voir <i>Gasc (Claude)</i> et <i>Jacques de Fouquet</i> ....	331
FERRAN (JACQUES). — Voir <i>Marsigny (Louis)</i> et <i>Jacques Ferran</i> .....	531	— Voir <i>Gasc (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	455
FICQUELMONT (ALBERT MARIE DE). — Voir <i>Marie de Ficquelmont (Albert)</i> 181,	249	FOURCHE (GEORGES), ADOLPHE P-CAULT, PIERRE BOTHOREL et JEAN HOARAU. — Susceptibilité magnétique et anisotropie optique des bases puriques et pyrimidiques.	1813
FLAHAUT (JEAN). — Voir <i>Guillard (M<sup>lle</sup> Micheline)</i> et <i>divers</i> .....	1002	FOURNÈS (LOUIS). — Voir <i>Pascal (Paul)</i> et <i>divers</i> ..... 1481,	1733
— Voir <i>Michel (M<sup>lle</sup> Annick)</i> et <i>divers</i> ..	753	— Voir <i>Voigt (Daniel)</i> et <i>divers</i> .....	1113
— Voir <i>Vovan Tien</i> et <i>divers</i> ....	278,	FOURNIER (CLAUDE) et JEAN DE-COMBE. — Condensation des homophthalimides avec quelques dérivés dibromés.....	507
FLEURY (JEAN-PIERRE). — Voir <i>Meriz (Roland)</i> et <i>Jean-Pierre Fleury</i> ...	571	FRAINNET (ÉMILE) et M <sup>me</sup> FRANÇOISE DUBOUDIN. — Dérivés siliciés de cétoximes.....	1693
FLEURY (MAURICE). — Voir <i>Souchay (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	193	FRANÇOIS (BERNARD). — Voir <i>Sinn (Victor)</i> et <i>divers</i> .....	541
FLEURY (PASCAL) et ROBERT KOHLMULLER. — Sur le système $\text{Ag}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ .....	475	FRANÇOIS (HENRI). — Voir <i>Chapron (Yves)</i> et <i>divers</i> .....	1247
FOËX (MARC). — Voir <i>Trombe (Félix)</i> et <i>divers</i> .....	910	FRANÇOIS (MICHEL). — Préparation d'un bis-(diméthylamino)-phénylborane-ortho substitué autochélaté.....	1092
FOËX (MARC) et JEAN-PIERRE TRAVERSE. — Remarques sur les différentes transformations cristallines présentées à haute température par les sesquioxydes des terres rares.....	636	— Voir <i>Prévost (Charles)</i> et <i>divers</i> .....	488
— Observations sur la nature des nouvelles formes cristallines des sesquioxydes de terres rares stables au-dessus de 2 000°C, et sur leurs transformations.....	743	FRENIAL (JEAN-MICHEL), RAYMOND THUAIRE et CLAUDE CHAMPREDON. — Étude de quelques catalyseurs mixtes d'hydrogénation en phase liquide.....	356
FOGLIZZO (RENÉ). — Voir <i>Quinlin (M<sup>lle</sup> Marguerite)</i> et M. René Foglizzo.....	1500	FRÉON (PIERRE). — Voir <i>Buzas (André)</i> et <i>divers</i> ..... 658,	845
FONTANILLE (MICHEL) et PIERRE SIGWALT. — Préparation dans un solvant organique de composés d'addition du magnésium avec les hydrocarbures aromatiques.....	1208	— Voir <i>Coudane (Hubert)</i> et <i>divers</i> ....	861
FOUCAUD (ANDRÉ). — Voir <i>Morel (Georges)</i> et <i>André Foucaud</i> .....	373	— Voir <i>Emploz (Gérard)</i> et <i>divers</i> .....	655
— Voir <i>Plusquellec (Paul)</i> et <i>André Foucaud</i> .....	1276	— Voir <i>Soussan (Georges)</i> et <i>Pierre Fréon</i> .....	933
— Voir <i>Robert (Albert)</i> et <i>André Foucaud</i> .	1390	FREUNDLICH (WILLIAM) et NEMATOLLAH FARROKHI MOCHAI. — Sur deux phases ternaires intermétalliques $\text{ZrFeSi}$ et $\text{TiFeSi}$ ....	1000
FOUCAUD (ANDRÉ) et PAUL PLUSQUELLEC. — Sur l'action du pentachlorure de phosphore sur quelques succinimides dissymétriquement substitués.....	774	FREYMANN (RENÉ). — Perturbation des vibrations infrarouges de valence $\nu(\text{CH}) : (\text{CH}_3)_2\text{O}$ et composés organophosphorés.....	1620
— Action des amines aliphatiques et aromatiques sur les tétrachloro-2.2.3.3 succinimides disubstitués en 4 et étude de la structure imino ou amino des composés obtenus.....	1276	FRIED (M <sup>lle</sup> FRANÇOISE). — Étude par résonance magnétique nucléaire large bande du furanne cristallisé.....	1497
		FROMAGE (M <sup>lle</sup> FRANCINE). — Voir <i>Faucherre (Jacques)</i> et <i>divers</i> ....	1520
		FROMONT (MICHEL). — Voir <i>Aubry (Jacques)</i> et <i>divers</i> .....	1785
		FRUCHART (ROBERT). — Voir <i>Bouchaud (Jean-Pierre)</i> et <i>divers</i> ....	640



MM.	Pages.	MM.	Pages.
FRUCHART (M <sup>me</sup> ROBERT), née ÉLIANE TRIQUET. — Voir <i>Bouchaud (Jean-Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	640	GAUDEMAR (MARCEL) et M <sup>lle</sup> SOLANGE TRAVERS. — Sur les organoaluminiques et organozinciques $\alpha$ -non saturés : préparation d'alcools $\alpha$ , $\beta'$ -diacétyléniques et d'alcools $\alpha$ -acétyléniques, $\beta'$ -éthyléniques...	139
FURSTENBERGER (ROLAND). — Voir <i>Libis (M<sup>lle</sup> Louise-Anne)</i> et <i>divers</i> ..	178	GAULTIER (JACQUES) et CHRISTIAN HAUW. — Structure de la méthyl-2 amino-3 naphthoquinone-1.4.....	199
FUZELLIER (HERVÉ). — Voir <i>Bagouin (M<sup>lle</sup> Michèle)</i> et <i>divers</i> .....	1074	GAUME (M <sup>me</sup> FRANÇOIS), née FRANÇOISE MAHN et M <sup>me</sup> CHRISTINE AIT-YAHIA. — Étude de l'attaque du rhénium et du tungstène purs par le lanthane et le cérium fondus.....	1528
<b>G</b>		GAUSSENS (GILBERT). — Étude de la chimie sous rayonnement de l'ammoniac, particulièrement en vue de la formation d'hydrazine.....	1613
GADRET (MICHEL). — Voir <i>Colleter (Jean-Claude)</i> et <i>Michel Gadret</i> ...	93, 1370, 1569	GAY (ROBERT). — Voir <i>Lefebvre (Gérard)</i> et <i>divers</i> .....	435
GALLARD-NECHTSCHHEIN (M <sup>me</sup> JACQUELINE) [M <sup>me</sup> MAXIME NECHTSCHHEIN], MM. ROBERT SALLE et PHILIPPE TRAYNARD. — Catalyse sur polychélates.....	949	GELAS (JACQUES) et RENÉ RAMBAUD. — Acétals cycliques du glycérol. Étude par résonance magnétique nucléaire.....	128
GALY (JEAN). — Voir <i>Hagenmuller (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	99	— <i>Erratums</i> .....	1895
GALY (JEAN), ANDRÉ CASALOT, MICHEL POUCHARD et PAUL HAGENMULLER. — Structure cristalline du composé $\text{NaV}_2\text{O}_3$ .....	1055	GELBARD (GEORGES) et PAUL RUMPF. — Préparation de dérivés sélectivement N-alkylés de la diéthylène-triamine.....	1587
GALY (JEAN) et PAUL HAGENMULLER. — Sur quelques nouvelles phases du système zinc-vanadium-oxygène.....	1778	GELIN (RENÉ). — Voir <i>Gelin (M<sup>me</sup> Suzanne)</i> et <i>M. René Gelin</i> .....	1709
GARBARZ (M <sup>me</sup> ÉLIE), née JOCELYNE OLIVIER. — Voir <i>Mergault (Pierre)</i> et <i>M<sup>me</sup> Jocelyne Garbarz-Olivier</i> .....	1631	GELIN (RENÉ), M <sup>me</sup> SUZANNE GELIN et M. CHRISTIAN BOUTIN. — Cinétique d'hydrolyse alcaline des dicarbéthoxy-1.2 cyclobutanes <i>cis</i> et <i>trans</i> et des diméthyl-2.3 succinates d'éthyle méso et thréo....	1084
GARCÍA-FERNÁNDEZ (HENRI) et CLAUDE RÉRAT. — Hétérocycles minéraux. Détermination de la structure moléculaire de la cyclopentathiotriimine $\text{S}_5\text{N}_3\text{H}_3$ , par radiocristallographie.....	1866	GELIN (M <sup>me</sup> RENÉ), née SUZANNE BERGER. — Voir <i>Gelin (René)</i> et <i>divers</i> .....	1084
GASC (CLAUDE), JACQUES CHARRIER, SERGE SARRAZIN et JACQUES DE FOUQUET. — Sur les processus de recristallisation du béryllium comprimé parallèlement à l'axe de filage.....	455	GELIN (M <sup>me</sup> RENÉ) et M. RENÉ GELIN. — Sur l'hydrolyse du $\beta$ -carbéthoxy-acrylylmalonate d'éthyle.....	1709
GASC (CLAUDE) et JACQUES DE FOUQUET. — Relation entre les courbes rationnelles de compression et les mécanismes de déformation du béryllium polycristallin...	331	GENDREL (PAUL). — Structure du graphite précipité à partir d'une austénite pure.....	389
GASTAMBIDE (M <sup>me</sup> BERNARD), née MIREILLE ODIER. — Biosynthèse du phtiocérol : Incorporation d'acide propionique dans le groupement méthyle latéral en position 4 du phtiocérol.....	1401	GENET (M <sup>lle</sup> FRANÇOISE), MM. JEAN-CLAUDE LEGUEN et GEORGES TSOUCARIS. — Structure cristalline du composé moléculaire pyridinoxyde dibromé, chlorure mercurique.....	989
GAUDEMAR (MARCEL). — Voir <i>Favre (M<sup>me</sup> Édith)</i> et <i>M. Marcel Gaudemar</i> .....	1332	GEORGES (JEAN-MARIE). — Voir <i>Caubet (Jacques-Jean)</i> et <i>Jean-Marie Georges</i> .....	1664
GAUDEMAR (MARCEL) et M <sup>me</sup> JACQUELINE CURÉ. — Sur la préparation, la structure et les propriétés des complexes de Reformatsky.....	213	GEORGOULIS (CONSTANTIN). — Voir <i>Coutrot (Philippe)</i> et <i>divers</i> .....	131
		GÉRARD (NORBERT). — Voir <i>Thierr-Sorel (M<sup>me</sup> Aline)</i> et <i>M. Norbert Gérard</i> .....	413
		GÉRARD (NORBERT), M <sup>mes</sup> ALINE THRIERR-SOREL et GINETTE	



MM.	Pages.	MM.	Pages.
WATELLE-MARION. — Diagramme pression-température de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $2\text{H}_2\text{O}$ et des deux variétés polymorphiques de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .....	733	GOUDMAND (PIERRE). — Voir <i>Dessaux</i> (M <sup>lle</sup> Odile) et <i>divers</i> .....	1508
GERDANIAN (PAUL). — Voir <i>Marucco</i> (Jean-Francis) et <i>Paul Gerdanian</i> ..	1037	GOUZOU (JACQUES) et JEAN-MARIE DORLOT. — Formation de nuages d'atomes interstitiels autour des lacunes dans le fer.....	67
GERDANIAN (PAUL) et MAURICE DODÉ. — Mesure directe, à $1100^\circ\text{C}$ , des enthalpies spécifiques de l'oxygène dans les oxydes $\text{UO}_{2+x}$ , au voisinage de $\text{UO}_2$ .....	796	— Id. autour des alignements de lacunes dans le fer.....	890
GEREY (CLAUDE) et BERNARD POUYET. — Variation de la longueur d'onde d'excitation de fluorescence des solutions aqueuses d'aniline.....	885	GRADZTAJN (M <sup>me</sup> ÉLIE), née SONIA ARNOLD et M. JACQUES CONNARD. — Étude par résonance magnétique nucléaire à haute résolution du gaz inclus dans une série d'antracites naturels.....	1213
GHODSSI (MOHAMMAD ALI). — Polymérisation catalysée par le trifluorure de bore dans la série oléique.. — Voir <i>Petit</i> (Jean) et <i>Mohammad Ali Ghodssi</i> .....	269 971	GRAFFIN (PATRICK). — Voir <i>Baleux</i> (Bernard) et <i>divers</i> .....	1135
GIANNOTTI (CHARLES). — Isolement de deux nouveaux diols monoterpéniques de l'essence de géranium bourbon.....	422	GRAMMATICAKIS (PANOS). — Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthyl-2.4.6 benzoylarylamines.....	369
— <i>Erratums</i> .....	1033	— Id. de quelques triméthoxy-3.4.5 benzoylarylamines.....	584
GILLIER (M <sup>me</sup> HUGUES), née HÉLÈNE PANDRAUD. — Sur la structure du phénol et des diméthyl-2.3, 2.5, 2.6 phénols.....	1860	GRANDCHAMP (M <sup>me</sup> RENÉ DE), née ANDRÉE CHAUDUN. — Influence du solvant sur la mutarotation des glucides. Action de la pyridine....	1441
GIORI (D. CAMILLO). — Voir <i>Dascola</i> (Gennaro) et <i>divers</i> .....	1617	GRANDJEAN (DANIEL) et RAYMOND WEISS. — Étude radiocristallographique du dioxotétrafluoromolybdate de potassium à une molécule d'eau, $\text{K}_2\text{M}_2\text{O}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	1864
GIRARD (JEAN-PIERRE). — Voir <i>Granger</i> (Robert) et <i>divers</i> .....	1598	GRANDOLINI (GIULIANO). — Voir <i>Buu-Hoï</i> (Nguyen P.) et <i>divers</i> ....	1204
GIRARD (MAURICE-LOUIS). — Voir <i>Dreux</i> (Claude) et <i>divers</i> .....	1565	GRANET (MICHEL). — Voir <i>Bernard</i> (Michel-L.) et <i>divers</i> .....	1641
GIRAUD-CLÉNET (M <sup>me</sup> DOMINIQUE) [M <sup>me</sup> YVES CLÉNET] et M. JÉSUS ANATOL. — Comportement anormal de certains $\alpha$ -aminonitriles N-substitués dans la réaction de Ritter.....	224	GRANGER (ROBERT), PIERRE F. G. NAU, JEAN-PIERRE GIRARD et JOSEPH BOUSSINESQ. — Régression du cycle perhydrindanique...	1598
GIUDICELLI (JEAN-FRANÇOIS). — Voir <i>Menin</i> (Jacques) et <i>divers</i> .....	778	GRAVELLE (PIERRE CH.), GAMIL EL SHOBAKEY et HENRI URBAIN. — Détermination de la non-stœchiométrie de l'oxyde de nickel...	549
GIUDICELLI (JEAN - FRANÇOIS), JACQUES MENIN et HENRY NAJER. — Sur la tautomérie phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 sélénazolinones-4 $\rightleftharpoons$ phényl-5 imino-2 ou méthylimino-2 sélénazolidinones-4.....	285	GRAZIANI (ENRIQUE). — Voir <i>Chapron</i> (Yves) et <i>divers</i> .....	1247
GMELIN (EBERHARD). — Mesures de la chaleur spécifique de l'oxyde de béryllium et de l'oxyde de calcium à basses températures.....	1452	GRÈZES (GASTON) et MICHEL BASSET. — Contribution à l'étude de la solubilité du carbonate de calcium..	1217
GOENVEC (HERVÉ). — Voir <i>Lang</i> (François-Michel) et <i>Hervé Goenvec</i> .	1820	GROLLEAU (BERNARD). — Voir <i>Collet</i> (Luc-Henry) et <i>Bernard Grolleau</i> ..	620
GOUDARD (LÉO). — Détermination microcalorimétrique des chaleurs de dilution du 2.3-butanediol, de l'éthylène-glycol, du 1.2-propanediol et du glycérol.....	1827	GROSS (BERNARD). — Voir <i>Coulrot</i> (Philippe) et <i>divers</i> .....	131
		GRUND (ALFRED). — Voir <i>Brouillet</i> (Philippe) et <i>divers</i> .....	1116
		GUASTALLA (JEAN). — Voir <i>Baleux</i> (Bernard) et <i>divers</i> .....	1135
		GUEGUEN (HENRI). — Sur les spectres d'absorption de l'eau de différents pH ayant été exposée aux ultrasons en présence d'air.....	684



MM.	Pages.	MM.	Pages.
GUEGUEN (M <sup>lle</sup> MARIE-JOSÉ). — Voir <i>Taltec (André)</i> et M <sup>lle</sup> Marie-José <i>Gueguen</i> ..... 484,	1688	HAGENMULLER (PAUL), JEAN GALY et JACQUES DARRIET. — Sur quelques nouvelles phases du système aluminium-vanadium-oxygène.....	99
GUÉRARD (DANIEL). — Voir <i>Bagouin (M<sup>lle</sup> Michèle)</i> et <i>divers</i> .....	557	HAMELIN (M <sup>lle</sup> ANTOINETTE). — Étude cinétique de la réaction d'électrode ion cadmium. Amalgame de cadmium par la méthode coulstatique.	520
GUÉRILLOT (CLAUDE-ROGER) et JACQUES ABDELAZIZ. — Étude théorique de l'atome d'oxygène par la méthode des états de valence.....	466	HARDY (ANTOINE). — Voir <i>Lecerf (André)</i> et <i>divers</i> .....	352
GUERLET (JEAN-PAUL) et PIERRE LEHR. — Sur le comportement du cuivre au cours de l'oxydation d'alliages zirconium-cuivre sous gaz carbonique.....	358	HARDY (ANTOINE) et M <sup>me</sup> DANIELLE COTTREAU. — Les thiohalogénures de gallium : Ga <sub>3</sub> S <sub>8</sub> Cl <sub>11</sub> et Ga <sub>3</sub> S <sub>8</sub> Br <sub>11</sub> .....	739
GUIGUES (FRANÇOIS). — Voir <i>Colonge (Jean)</i> et <i>François Guigues</i> .....	426	HAUW (CHRISTIAN). — Voir <i>Gaullier (Jacques)</i> et <i>Christian Hauw</i> .....	199
GUILBOT (ANDRÉ). — Voir <i>Charbonnière (Robert)</i> et <i>André Guilbot</i> .....	545	HÉLÈNE (CLAUDE), RENÉ SANTUS et MARIUS PTAK. — Étude de l'état triplet de la purine, des nucléosides puriques et des acides aminés aromatiques en solution aqueuse congelée.....	1349
GUILLAUMONT (ROBERT). — Voir <i>Muxarl (Roland)</i> et <i>divers</i> .....	888	HENRY (CLAUDE). — Voir <i>Eyraud (Charles)</i> et <i>divers</i> .....	1224
GUILLEMONAT (ANDRÉ). — Voir <i>Courbis (Pierre)</i> et <i>André Guillemonat</i> .....	1435	HENRY (M <sup>me</sup> LUCIEN), née ÉRICA BASCH. — Voir <i>Coudane (Hubert)</i> et <i>divers</i> .....	861
GUILLEUX (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Mousseron-Canel (M<sup>me</sup> Magdeleine)</i> et M. Jean-Claude Guilleux.....	509	— Voir <i>Emploz (Gérard)</i> et <i>divers</i> .....	655
GUILLOU (MICHEL), JACQUES MILLET, M <sup>mes</sup> MONIQUE ASQUIEDGE, NICOLE BUSSON, MICHELLE JACQUIN et SOLANGE PALOUS. — Propriétés électriques de zircons contenant de la magnésie.....	616	— Voir <i>Huel (François)</i> et <i>divers</i> .....	1328
GUINET (PHILIPPE) et HENRI VAUGOYEAU. — La coupe isotherme à température ordinaire du diagramme uranium-carbone-silicium.	1856	— Voir <i>Michel (Jacques)</i> et M <sup>me</sup> Érica <i>Henry-Basch</i> ..... 1274,	1387
GUION (JACKY). — Étude thermodynamique des systèmes ternaires par voie électrochimique : le mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de potassium.....	11	HENRY-BASCH (M <sup>me</sup> LUCIEN), MM. JEAN DENIAU, GÉRARD EMPTOZ, FRANÇOIS HUET, BERNARD MARX et JACQUES MICHEL. — Réactivité comparée des organocadmiums R-Cd-R exempts d'halogénures et des organocadmiums usuels.....	598
— Id. le mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de sodium.....	169	HÉRAIL (M <sup>lle</sup> FRANÇOISE). — Étude de fréquences infrarouges caractéristiques du groupement (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NP..	22
GUITTARD (M <sup>lle</sup> MICHELINE), MM. JEAN FLAHAUT et LOUIS DOMANGE. — Le diagramme ytterbium-sélénium. Étude cristallographique de la région comprise entre YbSe et Yb <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> .....	1002	— Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des groupements CH <sub>3</sub> P, CH <sub>3</sub> SP, CH <sub>3</sub> SeP.....	1493
GUITTON (JACQUES). — Voir <i>Besson (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	800	— Fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du méthyle de composés organophosphorés : Groupement CHO <sub>3</sub> P.....	1624
		HÉROLD (ALBERT). — Voir <i>Bagouin (M<sup>lle</sup> Michèle)</i> et <i>divers</i> .... 557,	1074
		HERTZ (JEAN). — Mesure calorimétrique de l'enthalpie de formation et de l'entropie de mise en désordre d'un alliage ternaire dérivant de AuCu par substitution de 5 % de nickel au cuivre.....	1652
		HIEUBEL (JOSEPH). — Voir <i>Wartel (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	921
		HILLAIRET (JACQUES). — Voir <i>Dela-place (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	319
		HOARAU (JEAN). — Voir <i>Fourche (Georges)</i> et <i>divers</i> .....	1813

## H



MM.	Pages.	MM.	Pages.
HOCH (JOSEPH) et JOACHIM ANIBIE. — Action des organomagnésiens sur le dinitrile diphénylsuccinique, F 241°.....	858	JANOT (MAURICE-MARIE). — Voir Lévy (Jean) et divers.....	1169
HOLLAN (LASZLO) et PIERRE LECOCQ. — Structure cristalline et propriétés magnétiques du composé défini Cr <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> .....	1577	JAULMES (M <sup>lle</sup> SYLVIE) et M <sup>lle</sup> CHANTAL DURIF. — Sur le phosphate double de potassium et de béryllium.....	1530
HORN (PAUL). — Voir Donnet (Jean-Baptiste) et divers.....	1557	JEAN-LOUIS (FRANÇOIS) et PAUL LACOMBE. — Déformation plastique de l'uranium polycristallin par traction à diverses vitesses, entre 20 et 850°C.....	315
HUBER (MICHEL). — Voir Jacquin (Yves) et Michel Huber.....	1059	JEAN-LOUIS (MICHEL). — Voir Vu (Hai) et divers.....	311
HUBERT (PHILIPPE-HENRI). — Sur l'obtention du molybdite de sodium.....	1189	JENDRYCHOWSKA - BONAMOUR (M <sup>me</sup> ANNA-MARIA) [M <sup>me</sup> JEAN BONAMOUR]. — Voir Chapiro (Adolphe) et divers.....	1132
HUET (FRANÇOIS). — Voir Coudane (Hubert) et divers.....	861	JOLAS (FERNAND). — Voir Brouillet (Philippe) et divers.....	1116
— Voir Henry-Basch (M <sup>me</sup> Érica) et divers.....	598	JOUBERT (JACK). — Voir Eyraud (Charles) et divers.....	1224
HUET (FRANÇOIS), JACQUES MICHEL CLAUDE BERNARDON et M <sup>me</sup> ÉRICA HENRY-BASCH. — Influence des halogénures métalliques sur la réactivité des organocadmiums.....	1328	JOULAIN (PIERRE). — Voir Bernard (Michel L.) et divers.....	1754, 1837
HUET (JEAN). — Voir Palsky (Alain) et divers.....	1543	JOUNEL (BRUNO), JEAN-CLAUDE MATHIEU et ÉTIENNE BONNIER. — Mesures calorimétriques de chaleur de dissolution dans l'aluminium et l'étain liquides. Propriétés thermodynamiques du système aluminium-étain.....	815
HUGUET (JACKY). — Voir Bachelet (Maurice) et Jacky Huguet.....	1308	JOUE (PIERRE). — Effet de la substitution isotopique hydrogène-deutérium sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge.....	441
HUGUET (M <sup>me</sup> JACKY), née JOVANKA LUZAÏC. — Voir Séléigny (Éric) et divers.....	71	JOZEFOWICZ (MARCEL). — Voir Combarel (M <sup>me</sup> Marie-Françoise) et divers.....	459
<b>I</b>		JUILLARD (JEAN). — La dissociation des phénols dans l'acétonitrile....	241
IRRMANN (ROLAND). — Voir Bréchet (Paul) et divers.....	1605	JUNG (LOUIS). — Voir Jung (M <sup>me</sup> Simone) et divers.....	1793
ISRAÏLY (NASSER). — Préparation des isomères <i>cis</i> et <i>trans</i> des complexes du chrome et des aminomonoacides. Étude des spectres d'absorption infrarouge et visible.....	1426	JUNG (M <sup>me</sup> LOUIS), née SIMONE MILACHON, MM. LOUIS JUNG et PAUL CORDIER. — Réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de la butanone en milieu alcalin et en milieu acide.....	1793
<b>J</b>		JUSTICE (JEAN-CLAUDE). — Voir Justice (M <sup>me</sup> Marie-Claude) et M. Jean-Claude Justice.....	608
JACQUIER (ROBERT). — Voir Bertrand (Marcel) et divers.....	782	JUSTICE (M <sup>me</sup> JEAN-CLAUDE), née MARIE-CLAUDE BINET et M. JEAN-CLAUDE JUSTICE. — Conductibilité et association des bromures et iodures d'alkylammonium dans l'eau à 25°C.....	608
JACQUIGNON (PIERRE). — Voir Buu-Hoï (Nguyen P.) et divers.....	1204	<b>K</b>	
JACQUIN (M <sup>me</sup> ALBAN), née MICHELLE GRUBER. — Voir Guillou (Michel) et divers.....	616	KAHANE (ANDRÉ). — Voir Deleplanque (Michel) et divers.....	52
JACQUIN (YVES) et MICHEL HUBER. — Contribution à l'étude du diagramme soufre-sélénium-titane...	1059	KAHN (OLIVIER) et MICHAËL BIGORGNE. — Sur la nature de la	
JAMIN-CHANGEART (FRANÇOIS) et M <sup>me</sup> SIMONE TALBOT-BESNARD. — Enrichissement en nickel et apparition de fer γ à l'interface de sulfuration d'alliages fer-nickel...	323		
— Influence d'un recuit sur la nature de l'interface d'alliages fer-nickel sulfurés.....	451		



MM.	Pages.	MM.	Pages.
liaison métal-métal dans certains dérivés du fer carbonyle.....	906	CHER. — Structure électronique de quelques dérivés mono- et polyfluorés du benzène.....	1139
KERFANTO (MICHEL) et FRÉDÉRIC VENIEN. — <i>Erratums</i> relatifs à une précédente communication (tome 261, 1965, p. 5535) : Étude des produits de la condensation de la dinitro-2.4 phényl-hydrazine avec le phényl-glyoxal.....	1347	LABARRE (M <sup>me</sup> JEAN-FRANÇOIS), née MARIE - CLAIRE MALICK - PARLANGE. — Voir <i>Pascal (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	1733
KERGOMARD (ALAIN). — Voir <i>Réat (M<sup>me</sup> Berthe)</i> et <i>divers</i> .....	1318	— Voir <i>Voigt (Daniel)</i> et <i>divers</i> .....	1113
KERISIT (M <sup>me</sup> JACQUES), née LILIANE GRALL. — Voir <i>Courville (Annick de)</i> et M <sup>me</sup> <i>Liliane Kerisit</i> .....	362	LABEEUW (BERNARD). — Voir <i>Mousseron-Canet (M<sup>me</sup> Magdeleine)</i> et <i>divers</i> .....	1438
KHA VANG THANG. — Voir <i>Rigaudy (Jean)</i> et <i>Kha Vang Thang</i> .....	841	LABORIE (M <sup>me</sup> DOMINIQUE), née FRANÇOISE GARDAIX. — Préparation de polyoxyphénylènes halogénés..	974
KIKINDAI (TIVADAR). — Voir <i>Ollivier (Jean-Yves)</i> et <i>Tivadar Kikindai</i> ..	175	LACAZE (PIERRE-CAMILLE). — Voir <i>Dubois (Jacques-Émile)</i> et <i>divers</i> ... 181,	249
KIRRMANN (ALBERT), ÉLIAS ELKIK et PIERRE VAUDESCAL. — Action des organomagnésiens sur les dibromures d'énamines.....	1268	LACOMBE (PAUL). — Voir <i>Bocquet (Jean-Pierre)</i> et <i>Paul Lacombe</i> ....	914
KIRRMANN (ALBERT) et CLAUDE WAKSELMAN. — Synthèse de l'heptacosanol-2 et du dihydroxy-2.6 hentriacontane.....	1325	— Voir <i>Jean-Louis (François)</i> et <i>Paul Lacombe</i> .....	315
KOHLMULLER (ROBERT). — Voir <i>Fleury (Pascal)</i> et <i>Robert Kohlmuller</i> .....	475	— Voir <i>Penelle (Richard)</i> et <i>divers</i> .....	1648
KOSEC (LADISLAV). — Voir <i>Vodopivec (Franc)</i> et <i>Ladislav Kosec</i> .....	1124	LACOUR (M <sup>me</sup> ALAIN), née LUCIENNE RUDELLE. — Voir <i>Cresson (Pierre)</i> et M <sup>me</sup> <i>Lucienne Lacour</i> ..	1157
KOULMANN (JEAN-JACQUES) et PIERRE TAGLANG. — Étude du bore polycristallin et amorphe par résonance paramagnétique électronique.....	1830	LAL (KRISHAN) et M <sup>lle</sup> VIVIANE LÉVY. — Étude de la diffusion du cérium et du lanthane dans le magnésium..	107
KOVACEVIC (M <sup>me</sup> MILENKO), née SIMONE GARREAU. — Voir <i>Pezerat (Henri)</i> et <i>divers</i> .....	95	LALANDE (ROBERT). — Voir <i>Faugère (Jean-Guy)</i> et <i>divers</i> .....	124
KUCHAŘ (LUMIR). — Une méthode de détermination des coefficients de partage théoriques. Application au système aluminium-yttrium.....	393	LALLEMANT (MICHEL) et M <sup>me</sup> GINETTE WATELLE-MARION. — Étude en phases solide-gaz de la déshydratation de MgCrO <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> O.....	729
— Déplacement du zirconium <sup>95</sup> Zr au cours de la zone fondue de l'aluminium.....	1466	LAMANT (MAURICE). — Voir <i>Mavoungou Gomès (Louis)</i> et <i>divers</i> .....	1803
KUCHAŘ (LUMIR) et OMOURTAGUE DIMITROV. — Ségrégation du cuivre et de l'or au cours de la zone fondue du nickel en nacelle de cuivre refroidie.....	718	LANDRY (JACQUES) et MARC SALLANTIN. — Électrophorèse de la zéine sur gel d'amidon.....	156
KUCHAŘ (LUMIR) et GILLES REVEL. — Coefficient de partage des impuretés présentes dans l'aluminium.	1365	LANIET (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Mousseron-Canel (M<sup>me</sup> Magdeleine)</i> et <i>divers</i> .....	1438
L		LANG (FRANÇOIS-MICHEL) et HERVÉ GOENVEC. — Étude de l'absorption et de la désorption de l'eau par les carbones.....	1820
LABARRE (JEAN-FRANÇOIS). — Voir <i>Castan (M<sup>me</sup> Paule)</i> et M. <i>Jean-François Labarre</i> .....	80,	LANG (JEAN). — Voir <i>Laurent (Yves)</i> et <i>Jean Lang</i> .....	103
— Voir <i>Castan (M<sup>me</sup> Paule)</i> et <i>divers</i> ...	406	LANGERON (JEAN-PAUL). — Voir <i>Ailloud (Pierre)</i> et <i>Jean-Paul Langeron</i> .....	1656
LABARRE (JEAN-FRANÇOIS), FRANÇOIS CRASNIER et JEAN-PAUL FAU-		LAPORTE (JEAN-FRANÇOIS) et RENÉ RAMBAUD. — Action de CH <sub>3</sub> MgBr sur l'oxo-4 butène-2 oate d'éthyle <i>trans</i> .....	1095
		LAPUJOULADE (JEAN). — Voir <i>Armand (Georges)</i> et <i>Jean Lapujoulade</i> .....	1817
		LARÈZE (M <sup>lle</sup> FERNANDE). — Voir <i>Delépine (Marcel)</i> et M <sup>lle</sup> <i>Fernande Larèze</i> .....	822
		LARUELLE (PIERRE). — Voir <i>Michelet (M<sup>lle</sup> Annick)</i> et <i>divers</i> .....	753



MM.	Pages.	MM.	Pages.
LASCOMBE (JEAN). — Voir <i>Corset (Jacques)</i> et <i>divers</i> .....	959	LE FUR (M <sup>me</sup> RONAN), née YVETTE CHEYRE, MM. JEAN COINGBOYAT et GÉRARD BASSI. — Structure des sulfates, monohydratés, monocliniques, des métaux de transition, $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni et Zn}$ ).....	632
LATTES (ARMAND) et JEAN-JACQUES PÉRIÉ. — Réaction d'aminomercuration. Principe et résultats préliminaires.....	1591	LEGRAND (MAURICE) et ROGER VIENNET. — Dichroïsme circulaire et peptides simples. L'étude des groupes terminaux.....	943
LATTES (ARMAND) et M <sup>lle</sup> MONIQUE RIVIÈRE. — Préparation d'amines tertiaires N-vinylques..	1797	— Dichroïsme circulaire et liaisons insaturées d'agencements cycliques...	1290
LAURENT (ANDRÉ) et LUCIEN BONNETAIN. — Adsorption simultanée par les tamis moléculaires de mélanges de carbures d'hydrogène et d'alcools aliphatiques en solution..	1834	LE GRAS (JACQUES). — Voir <i>Bertrand (Marcel)</i> et <i>divers</i> .....	782
LAURENT (JEAN-PIERRE). — Voir <i>Pasdeloup (Maurice)</i> et <i>divers</i> ....	894	LEGUEN (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Genel (M<sup>lle</sup> Françoise)</i> et <i>divers</i> .....	989
LAURENT (JEAN-PIERRE) et JEAN-PIERRE BONNET. — Sur quelques propriétés (pouvoir rotatoire magnétique, susceptibilité magnétique, réfraction) des cycles pentagonaux oxygénés du bore.....	1109	LE GUILLY (LIONEL) et FRANK TATIBOUËT. — Sur la composition des organocadmiums.....	217
LAURENT (YVES) et JEAN LANG. — Sur les combinaisons du nitrure de silicium avec le nitrure de calcium..	103	LE GUYADER (MICHEL). — Réduction électrochimique à potentiel contrôlé, de l' <i>o</i> -nitrobenzaldéhyde et des nitroacétophénonnes.....	1383
LAURGEAU (CLAUDE). — Voir <i>Wojlkowiak (Bruno)</i> et <i>Claude Laurgeau</i> .	59	LE HAZIF (ROGER) et JEAN-MICHEL DUPOUY. — Compression de monocristaux de béryllium parallèlement à l'axe C.....	538
LAVILLE SAINT-MARTIN (BERNARD). — Voir <i>Perny (Guy)</i> et <i>divers</i> .....	1841	LE HÉNAFF (PHILIPPE). — Sur les équilibres de formation et la vitesse de décomposition des hémiacétals et des hémimercaptals dérivés du formol.....	1667
— Voir <i>Van den Berghe (Paul)</i> et <i>divers</i> ..	1750	LE HÉRICY (JACQUES). — Influence du soufre sur la recristallisation du cuivre après un fort écrouissage...	253
LAYAV (MEIR). — Voir <i>Chapiro (Adolphe)</i> et <i>divers</i> .....	872	LEHR (PIERRE). — Voir <i>Dubertrel (Alain)</i> et <i>Pierre Lehr</i> .....	1147
LE BERRE (ANDRÉ). — Voir <i>Étienne (André)</i> et <i>divers</i> .....	365	— Voir <i>Dubertrel (Alain)</i> et <i>divers</i> .....	1571
LE BRUSQ (HENRI). — Voir <i>Delmaire (Jean-Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	1250	— Voir <i>Guerlet (Jean-Paul)</i> et <i>Pierre Lehr</i> .	358
LECAILLE (CLAUDE). — Voir <i>Amiel (Jean)</i> et <i>Claude Lecaillé</i> .....	1261	LE LIBOUX (MICHEL). — Voir <i>Brial (Bernard)</i> et <i>Michel Le Liboux</i> ....	803
LECERF (ANDRÉ). — Voir <i>Bonnin (André)</i> et <i>André Lecerf</i> .....	1782	LELONG (MICHEL). — Voir <i>Chrétien (André)</i> et <i>Michel Lelong</i> .....	478
LECERF (ANDRÉ), ANDRÉ BONNIN et ANTOINE HARDY. — Le sulfate basique de chrome $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$ ..	352	LE MEN (JEAN). — Voir <i>Lévy (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	1169
LECOCQ (PIERRE). — Voir <i>Hollan (Lazlo)</i> et <i>Pierre Lecocq</i> .....	1577	LEPRINCE-RINGUET (FRANÇOIS). — Sur la formation de phases nouvelles au cours de la réduction de l'oxyde de cérium par le carbone.....	1473
— Voir <i>Rouche (Jean-Pierre)</i> et <i>Pierre Lecocq</i> .....	555	LERMUSIAUX (ALBERT). — Sur la structure atomique des coques.....	56
— Voir <i>Übelacker (Erich)</i> et <i>Pierre Lecocq</i> .....	793	LERNER (DAN). — Voir <i>Mousseron-Canel (M<sup>me</sup> Magdeleine)</i> et <i>divers</i> ..	153
LE COQ (ANDRÉ). — Voir <i>Pochat (Francis)</i> et <i>divers</i> .....	135	LE ROUX (PIERRE). — Voir <i>Resplandy (Albert)</i> et <i>divers</i> .....	293
LE COQ (ANDRÉ) et ÉMILE LEVAS. — Transpositions anisotropiques de l'aldéhyde trichloro-4.4.4 crotonique.....	574	LEROY (JEAN-MARIE) et GABRIEL TRIDOT. — Sur l'hémipentoxyle d'uranium.....	114
LEFEBVRE (GÉRARD), HENRI PETIT-DEMANGE et ROBERT GAY. — Sur l'ozonisation de la cholesténone : formation d'un acétoxyperoxyde.....	435	— Sur la présence de l'ion $\text{UO}_2^{2+}$ dans les systèmes : uranium-oxygène et uranium-oxygène-calcium.....	1376
LEFEBVRE (ROLAND) et CARL MOSER. — Orbitales moléculaires auto-cohérentes de la molécule BN.....	901		







MM.	Pages.	MM.	Pages.
MARIN (JEAN-FRANÇOIS). — Voir <i>Villaine (Philippe)</i> et <i>Jean-François Marin</i> .....	1660	MARUCCO (JEAN-FRANCIS) et PAUL GERDANIAN. — L'oxyde de tungstène $WO_{2,72}$ est un oxyde stœchiométrique.....	1037
MARINESCO (MATHIEU). — Sur la présence des électrons libres en solution. Vérification expérimentale de la dissociation de l'hydrogène dissous en protons et électrons.....	307	MARX (BERNARD). — Voir <i>Coudane (Hubert)</i> et <i>divers</i> .....	861
— La diffusion « Karpen » au contact métalélectrolyte et la thermodynamique.....	1762	— Voir <i>Henry-Basch (M<sup>me</sup> Érica)</i> et <i>divers</i> .....	598
MARION (FERNAND). — Voir <i>Delmaire (Jean-Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	1250	MASDUPUY (ÉMILE). — Voir <i>Durand (M<sup>me</sup> Simone)</i> et M. <i>Émile Masdupuy</i> .....	1063
— Voir <i>Do Quang Kim</i> et <i>divers</i> .....	756	MASSART (GEORGES). — Voir <i>Martin-Garin (M<sup>me</sup> Régina)</i> et <i>divers</i> .....	335
MARKOVITS (M <sup>me</sup> PAUL), née JUDITH LÉTMANYI. — Voir <i>Élémedi (Abol-Hassan)</i> et <i>divers</i> .....	1343	MASSART (GEORGES), PIERRE DESRÉ et ÉTIENNE BONNIER. — Sur la précision des méthodes de tracé des diagrammes d'équilibre de phases des alliages binaires.....	265
MARONI (PIERRE). — Voir <i>Maroni-Barnaud (M<sup>me</sup> Yvette)</i> et <i>divers</i> ...	1339	MASSART (GEORGES), FRANCIS DURAND et ÉTIENNE BONNIER. — Étude thermodynamique des alliages d'aluminium et d'indium contenant de 1 à 60 at. % d'aluminium.....	185
MARONI (PIERRE), M <sup>me</sup> YVETTE MARONI-BARNAUD et M. ANDRÉ MONTALLA. — Caractéristiques spectrales ultraviolettes, infrarouges et R. M. N. de $\beta$ -cétoles aromatiques : $X-C_6H_4-CO-CH_2-COH(CH_3)-C_6H_4-X$ .....	1429	MASSOL (MICHEL), JACQUES SATGÉ et MICHEL LESBRE. — Action des hydrures et halogénohydrures organogermaniques sur le chlorure de propargyle.....	1806
MARONI (M <sup>me</sup> PIERRE), née YVETTE BARNAUD. — Voir <i>Maroni (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	1429	MATHIEU (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Jourel (Bruno)</i> et <i>divers</i> .....	815
MARONI (M <sup>me</sup> PIERRE), MM. PIERRE MARONI et ANDRÉ MONTALLA. — Essais de condensation duplicatrice de quelques acétophénones parasubstituées.....	1339	MATHIS (FERDINAND). — Voir <i>Brazier (Jean-François)</i> et <i>divers</i> .....	1393
MARSIGNY (LOUIS) et JACQUES FERRAN. — Analyse rotationnelle des bandes (4,0) et (5,0) des systèmes ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{1/2}$ ) et ( $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_{3/2}$ ) du radical libre $HCl^+$ .....	531	MAURIN (MAURICE), ÉTIENNE PHILIPPOT et PIERRE SILBER. — De l'action de l'ammoniac sur les trithiocarbonates alcalins.....	110
MARTEAU (JACQUES). — Voir <i>Paulrat (René)</i> et <i>Jacques Marleau</i> .....	1561	MAURIN (MAURICE) et MICHEL RIBES. — Sur le système $GeS_2-Na_2S$ .....	1876
MARTIN (M <sup>me</sup> GÉRARD), née MARYVONNE MARTIN. — Voir <i>Rousselot (M<sup>lle</sup> Marie-Madeleine)</i> et M <sup>me</sup> <i>Maryvonne Martin</i> .....	1445	MAVOUNGOU GOMÈS (LOUIS), MAURICE LAMANT et OLIVIER RIOBÉ. — Préparation de dérivés substitués du dicarbométhoxy-3.4 furanne.....	1803
MARTIN (GUY) et JEAN MEINNEL. — Sur l'importance de la température de début de ramollissement des verres pour l'interprétation des propriétés diélectriques des halogéno-1 alcanes.....	695	MAYER (BERNARD) et JEAN ASSELINEAU. — Préparation d'acides oxa-alcanoïques, éventuels antagonistes des acides gras.....	668
MARTINET (PIERRE). — Voir <i>Doupeux (Henri)</i> et <i>Pierre Martinet</i> .....	588	MAYER (M <sup>lle</sup> NICOLE). — Voir <i>Sinn (Victor)</i> et <i>divers</i> .....	541
MARTIN-GARIN (M <sup>me</sup> LIONEL), née RÉGINA BRUN, MM. GEORGES MASSART, PIERRE DESRÉ et ÉTIENNE BONNIER. — Détermination du diagramme d'équilibre de phase et des propriétés thermodynamiques du système Al-Bi.....	335	MAZE (M <sup>lle</sup> MONA). — Étude de la structure cristalline du diméthyl-2.3 phénol et du méthyl-2 bromo-3 phénol.....	830
MARTY (CLAUDE). — Voir <i>Christol (Henri)</i> et <i>Claude Marty</i> ... 1546,	1722	MEINNEL (JEAN). — Voir <i>Martin (Guy)</i> et <i>Jean Meinnel</i> .....	695
		— Voir <i>Sanquer (Marc)</i> et <i>Jean Meinnel</i> .	301
		MELLET (ROBERT). — Voir <i>Brouillet (Philippe)</i> et <i>divers</i> .....	1116
		MENA (ANDRÉ). — Voir <i>Plénard (M<sup>me</sup> Élisabeth)</i> et M. <i>André Mena</i> .....	1848
		MENIN (JACQUES). — Voir <i>Giudicelli (Jean-François)</i> et <i>divers</i> .....	285



MM.	Pages.	MM.	Pages.
MENIN (JACQUES), JEAN-FRANÇOIS GIUDICELLI et HENRY NAJER. — Sur la tautométrie phényl-5 phénylamino-2 sélénazolinone-4 $\rightleftharpoons$ phényl-5 phénylimino-2 sélénazolidinone-4.....	778	MICHEL (ÉLIE) et CLÉMENT TROYA- NOWSKY. — Préparation d'alcools $\alpha$ -alléniques.....	1705
MENTZER (CHARLES). — Voir <i>Resplandy (Albert)</i> et <i>divers</i> .....	293	MICHEL (GEORGES). — Voir <i>Bordet (Mlle Claudette)</i> et <i>M. Georges Michel</i> .....	1294, 1810
MERCIER (ROLAND C.) et MICHEL R. PÂRIS. — Sur les chélates du chrome (II) et (III) avec l'acide picolique.....	349	MICHEL (JACQUES). — Voir <i>Coudane (Hubert)</i> et <i>divers</i> .....	861
MERGAULT (PIERRE) et PHILIPPE BRUA. — Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde cuivrique dans certains chlorures et fluorures alcalins fondus.....	1743	— Voir <i>Henry-Basch (Mme Érica)</i> et <i>divers</i> .....	598
MERGAULT (PIERRE), Mlles LOUISE COTTRET et ROBERTE MOZON. — Id. du fluorure de chrome trivalent et des oxydes de baryum et de nickel dissous dans certains chlorures et fluorures alcalins fondus.....	1824	— Voir <i>Huet (François)</i> et <i>divers</i> .....	1328
MERGAULT (PIERRE) et Mme JOCELYNE GARBARZ-OLIVIER. — Id. du fluorure de chrome et de l'oxyde de cérium dans différents fluorures et chlorures alcalins fondus.....	1631	MICHEL (JACQUES) et Mme ÉRICA HENRY-BASCH. — Sur la réactivité des organocadmiers. Leur action sur les éthyléniques $\alpha$ -nitrés. — Sur le rôle des halogénures métalliques et des solvants dans la réaction des organocadmiers sur les chlorures d'acides.....	1274, 1387
MERKLEN (PIERRE) et OMOURTAGUE DIMITROV. — Influence de la température d'écrouissage et de la pureté du métal sur la restauration de la résistivité électrique du nickel après déformation.....	967	MICHELET (Mlle ANNICK), MM. PIERRE LARUELLE et JEAN FLAHAUT. — Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurées des terres rares, de formule générale $L_4Ge_3S_{12}$ , avec $L = La$ à $Gd$ .....	753
— Étude de la cinétique de restauration du nickel pur après laminage dans l'azote liquide.....	1361	MIGIGNIAC (PHILIPPE). — Voir <i>Prévost (Charles)</i> et <i>divers</i> .....	488
MERLE (YVES). — Voir <i>Sélégny (Éric)</i> et <i>divers</i> .....	71	MILCENT (RENÉ). — Voir <i>Quelet (Raymond)</i> et <i>René Milcent</i> .....	1583
MERLIN (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Loiseleur (Bernard)</i> et <i>divers</i> .....	1635	MILLET (JACQUES). — Voir <i>Guillou (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	616
MERTZ (ROLAND) et JEAN-PIERRE FLEURY. — Action des carbonylazides sur le malodinitrile.....	571	MOISE (CLAUDE). — Voir <i>Tirouflet (Jean)</i> et <i>Claude Moise</i> .....	1889
METZGER (JACQUES). — Voir <i>Dou (Henri J. M.)</i> et <i>Jacques Metzger</i> ..	687	MONTALLA (ANDRÉ). — Voir <i>Maroni (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	1429
MEYER (GILBERT), Mme PAULE VIOUT et M. PAUL RUMPF. — La coupure alkyle-oxygène dans l'hydrolyse des esters.....	1099	— Voir <i>Maroni-Barnaud (Mme Yvette)</i> et <i>divers</i> .....	1339
MEYER (GUY). — Voir <i>Parrod (Jacques)</i> et <i>Guy Meyer</i> .....	1244	MONTEL (GÉRARD). — Voir <i>Samec (François)</i> et <i>Gérard Montel</i> . 837,	918
MICHAUD (MAURICE). — Étude du système binaire eau-hydroxyde de baryum.....	1143	MONTGOLFIER (PHILIPPE DE). — Voir <i>Barriol (Jean)</i> et <i>Philippe de Montgolfier</i> .....	1638
MICHEL (ANDRÉ). — Voir <i>Billiet (Yves)</i> et <i>divers</i> .....	751	MONTUELLE (JEAN). — Voir <i>Pinard-Legry (Gérard)</i> et <i>Jean Montuelle</i> ..	710
— Voir <i>Chauvel (Christian)</i> et <i>divers</i> ...	1424	MORAZZANI (Mme DOMINIQUE), née SIMONNE PELLETIER. — Voir <i>Morre (Jean)</i> et <i>Mme Simonne Morazzani-Pelletier</i> .....	1729
		MOREAU (CLAUDE) et JOSEPH PHILIPPOT. — Oxydation du monocarbure d'uranium par l'oxygène entre 800 et 1000°C.....	560
		MOREAU (ROBERT-CÉSAR). — Voir <i>Reynaud (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	665
		MOREL (GEORGES) et ANDRÉ FOUCAUD. — Préparation et structures de méthyl-1 cyano-3 pyrrolidinediones-2.5 substituées diastéréoisomères.....	373
		MOREL (ROBERT). — Voir <i>Eyraud (Charles)</i> et <i>divers</i> .....	1224



MM.	Pages.	MM.	Pages.
MORGENSTERN (M <sup>me</sup> BERNARD), née IRÈNE BADARAU. — Voir <i>Billiel</i> (Yves) et <i>divers</i> .....	751	N	
MORRE (JEAN) et M <sup>me</sup> SIMONNE MORAZZANI-PELLETIER. — L'aldéhyde malonique est produit par irradiation $\gamma$ du galactose au pH 9,5. Modification du phénomène par le borate de sodium (effet de protection par formation de complexes)..	1729	NAJER (HENRY). — Voir <i>Giudicelli</i> (Jean-François) et <i>divers</i> .....	285
MOSER (CARL). — Voir <i>Lefebvre</i> (Roland) et <i>Carl Moser</i> .....	901	— Voir <i>Menin</i> (Jacques) et <i>divers</i> .....	778
MOSER (PIERRE). — Voir <i>Vigier</i> (Pierre) et <i>Pierre Moser</i> .....	327	NAKACHE (M <sup>me</sup> JEAN), née ÉVELYNE FRANCO. — Voir <i>Bonnemay</i> (Maurice) et <i>divers</i> .....	63
MOUSSERON (M <sup>me</sup> MAX), née MAGDELEINE CANET, M <sup>me</sup> FLORETTE CROUZET et M. JEAN-PIERRE CHABAUD. — Essais d'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques dérivés des acides 18 $\beta$ et 18 $\alpha$ glycyrrhétiques.....	1025	NAKAMURA (YOSHIO). — Contribution au calcul de l'énergie d'excès des mélanges de sels fondus.....	1459
MOUSSERON (M <sup>me</sup> MAX) et M. JEAN-CLAUDE GUILLEUX. — Conformation du diacétate de Westphalen.	509	NAKAMURA (YOSHIO) et JEAN BRENET. — Propriétés thermodynamiques du mélange de sels fondus PbCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> .....	673
MOUSSERON (M <sup>me</sup> MAX), MM. BERNARD LABEEUW et JEAN-CLAUDE LANET. — Orientation stérique de l'époxydation en série stérolique.	1438	NAU (PIERRE F. G.). — Voir <i>Granger</i> (Robert) et <i>divers</i> .....	1598
MOUSSERON (M <sup>me</sup> MAX), MM. JEAN-CLAUDE MANI, CLAUDE FAVIE et DAN LERNER. — Sur l'isomérisation photochimique de la vitamine A.....	153	NEMATOLLAH FARROKHI MOCHAI. — Voir <i>Freundlich</i> (William) et <i>Nematollah Farrokhi Mochai</i> ...	1000
MOUSSERON (M <sup>me</sup> MAX), MM. JEAN-CLAUDE MANI et JEAN-LOUIS OLIVÉ. — Nouvelles synthèses du safranal. Photoxydation de l'ester safranique.....	1725	NGO TUANG. — Voir <i>Petit</i> (Georges) et <i>Ngo Tuang</i> .....	243
MOUSSERON (M <sup>me</sup> MAX), MM. JEAN-CLAUDE MANI, JEAN-LOUIS OLIVÉ et JEAN-PAUL DALLE. — Photoxydation sensibilisée de quelques composés apparentés à la déhydro- $\beta$ -ionone. Synthèse de l'ester méthylique de la ( $\pm$ )-abscisine.....	1397	NGUYEN-NGHI. — Voir <i>Berlin</i> (Alexandre) et <i>Nguyen-Nghi</i> .....	1421
MOZON (M <sup>lle</sup> ROBERTE). — Voir <i>Mergaull</i> (Pierre) et <i>divers</i> .....	1824	NGUYEN THOAI. — Voir <i>Séligny</i> (Éric) et <i>divers</i> .....	189
MUNIER (ROGER L.) et M <sup>lle</sup> GISÈLE SARRAZIN. — Influence des modifications de structure dans les résidus phénylalanine et tyrosine sur la stabilité de la $\beta$ -galactosidase d' <i>Escherichia coli</i> .....	1029	NGUYEN VAN KIET. — Voir <i>Bréant</i> (M <sup>me</sup> Mylène) et M. <i>Nguyen Van Kiet</i> .....	955
MURAT (MICHEL). — Voir <i>Cubaud</i> (Jean-Claude) et <i>divers</i> .....	977	NIKOLOV (G.). — Voir <i>Pénicheff</i> (N. P.) et G. <i>Nikolov</i> .....	947
MUXART (ROLAND). — Voir <i>Stehouzkoy</i> (M <sup>lle</sup> Taliana) et <i>divers</i> .....	1845	NOEL (SERGE). — Voir <i>Warlet</i> (Michel) et <i>divers</i> .....	921
MUXART (ROLAND), ROBERT GUILLAUMONT et JACQUES VERNOS. — Contribution à l'étude de l'oxalate de protactinium.....	888	NOIZET (M <sup>lle</sup> DOMINIQUE). — Voir <i>Faucherre</i> (Jacques) et <i>divers</i> .....	1520
		NOMINÉ (GÉRARD). — Voir <i>Velluz</i> (Léon) et <i>divers</i> .....	120
		NORBERT (ALAIN) et CLAUDE DAUTEL. — Sur le diphosphate monosodique NaH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	1534
		NORBERT (ALAIN) et PIERRE SILBER. — Sur les systèmes Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>HCl</sup> <sub>gaz</sub> et K <sub>4</sub> PO <sub>3</sub> <sup>HCl</sup> <sub>gaz</sub> .....	205
		NOURI-BIMORGH (REZA). — Mécanisme de la transposition des chloroépoxydes en composés carbonylés..	759
		O	
		OEHLIG (JEAN-JACQUES). — Voir <i>Delmaire</i> (Jean-Pierre) et <i>divers</i> .....	1250
		OLIVÉ (JEAN-LOUIS). — Voir <i>Mousseron-Canel</i> (M <sup>me</sup> Magdeleine) et <i>divers</i> ..	1397, 1725
		OLIVIER (M <sup>lle</sup> LOUISETTE). — Voir <i>Lévy</i> (Jean) et <i>divers</i> .....	1169
		OLLIVIER (JEAN-YVES) et TIVADAR KIKINDAI. — Cinétique de l'échange ionique sur un échangeur d'ions minéral, le phosphate de zirconium.....	175



MM.	Pages.	MM.	Pages.
OSTBERG (GUSTAF) et ROBBY AT- TERMO. — Étude de l'effet d'un recuit dans l'oxygène pendant un an à 500°C, sur les propriétés de résistance à la traction de l'alliage Zr-0,5 % Cu-0,5 % W.....	444	PARROD (JACQUES) et GUY MEYER. — Préparation et polymérisation du phényl-9 <i>p</i> -vinyl-phényl-10 anthra- cène.....	1244
OSTROWETSKY (M <sup>me</sup> HENRI), née SIMONE JANAUDY. — Sur le comportement du molybdène dans les états d'oxydation III, IV, V et VI dans l'acide acétique. Milieux de faible acidité.....	1682	PARROT (M <sup>lle</sup> JOSETTE). — Voir <i>Camy- Palou</i> (M <sup>lle</sup> Jacqueline) et <i>divers</i> ..	1200
OXLEY (M <sup>me</sup> JOHN), née MONIQUE GABORIT DE MONTSOU. — Voir <i>Cizeron</i> (Georges) et M <sup>me</sup> <i>Monique Oxley</i> .....	534	PASCAL (PAUL), DANIEL VOIGT, M <sup>me</sup> MARIE-CLAIRE LABARRE et M. LOUIS FOURNÈS. — Contribu- tion à l'établissement d'une systé- matique de susceptibilités diama- gnétiques de liaison dans la chimie du phosphore.....	1481
OZIAS (YVES). — Détermination micro- calorimétrique des enthalpies d'ad- dition du brome sur les alcènes....	40	— Étude magnétique de la liaison (P. O) dans quelques molécules du type OP (X, Y, Z).....	1733
<b>P</b>		PASCARD (ROGER). — Voir <i>Marcon</i> (Jean-Pierre) et <i>Roger Pascard</i> ....	1679
PACAULT (ADOLPHE). — Voir <i>Fourche</i> (Georges) et <i>divers</i> .....	1813	PASCARD (M <sup>me</sup> ROGER), née CLAUDINE BILLY. — Sur la structure de la rauvoxinine.....	197
PADIOU (JEAN), JACQUES LUCAS et JACQUES PRIGENT. — Sur des sulfures et oxysulfures d'uranium et de potassium.....	1869	PASDELOUP (MAURICE), ROBERT WOLF et JEAN-PIERRE LAU- RENT. — Fréquence et intensité d'absorption de la vibration de valence B—H dans les N-alcoyl- borazines.....	894
PAÏDASSI (JEAN). — Voir <i>Berry</i> (M <sup>me</sup> <i>Laure</i> ) et M. <i>Jean Païdassi</i> ..	1553	PASTOUR (PAUL). — Voir <i>Lumbroso</i> (Henri) et <i>Paul Pastour</i> .....	237
PALLAUD (ROBERT) et BERNARD SA- LIN. — Sur la préparation de quelques dimères de phénols et d'éther de phénols, obtenus par l'intermédiaire d'organomagnésiens et d'organolithiens, en présence de faibles quantités d'halogénure de cobalt, sur un dérivé halogéné....	142	— Voir <i>Queguiner</i> (Guy) et <i>Paul</i> <i>Pastour</i> .....	1335
PALOUS (M <sup>me</sup> LUCIEN), née SOLANGE PERSSON. — Voir <i>Guillion</i> (Michel) et <i>divers</i> .....	616	PASTOUR (PAUL) et CLAUDE PLAN- TARD. — Synthèse de dérivés dissymétriques du diformyl-2.5 furanne.....	1539
PALSKY (ALAIN), JEAN HUET et JACQUES DREUX. — Condensa- tion du formaldéhyde sur la cyclohexanone. Configuration des dioxo-2.2' dicyclohexylméthanes..	1543	PATY (MARCEL). — Voir <i>Camy-Palou</i> (M <sup>lle</sup> Jacqueline) et <i>divers</i> .....	1200
PANNETIER (GUY). — Voir <i>Dessaux</i> (M <sup>lle</sup> Odile) et <i>divers</i> .....	1508	PAULEVÉ (JEAN). — Voir <i>Chambron</i> (William) et <i>divers</i> .....	1417
PAPAÏOANNOU (PLUTARQUE). — La séparation des isomères géomé- triques par l'aérochromatographie..	385	PAUTRAT (RENÉ) et JACQUES MAR- TEAU. — Sur la réaction du fluoral avec les <i>cis</i> -1.4 polyiso- prènes.....	1561
PAPIN (GÉRARD). — Voir <i>Bouaziz</i> (Roger) et <i>divers</i> .....	1051	PEIFFER (GILBERT). — Formation de formiate par action du formiate d'éthyle sur les organo-métalliques des halogénures d'allyle.....	501
PÂRIS (JACQUES M.). — Voir <i>Roubin</i> (Marc P.) et <i>Jacques M. Pâris</i> ....	1151	PELLOUX (ALBERT). — Voir <i>Besson</i> (Jean) et <i>Albert Pelloux</i> .....	1579
PÂRIS (MICHEL R.). — Voir <i>Mercier</i> (Roland C.) et <i>Michel R. Pâris</i> ....	349	PELLOUX (SERGE). — Voir <i>Silber</i> (Pierre) et <i>Serge Pelloux</i> .....	1006
— Voir <i>Ramel</i> (M <sup>lle</sup> Michelle M.) et M. <i>Michel R. Pâris</i> .....	1192	PÉNASSE (LUCIEN). — Voir <i>Velluz</i> (Léon) et <i>divers</i> .....	120
PARROD (JACQUES). — Voir <i>Pornin</i> (René) et <i>Jacques Parrod</i> .....	898	PENELLE (RICHARD) et PAUL LA- COMBE. — Relation entre l'orien- tation de monocristaux de fer et leur texture de déformation par laminage à la température am- biente. Application au cas des textures de laminage du fer poly- cristallin.....	1648
— Voir <i>Sinn</i> (Victor) et <i>divers</i> .....	541		



MM.	Pages.	MM.	Pages.
PÉNTCHEFF (N.P.) et G. NIKOLOV. — <i>Erratums</i> relatifs à une précédente communication (tome 261, 1965, p. 1119) : Recherches sur le système tungstate de sodium-oxalate de sodium.....	947	tivité du manganèse et de son interaction avec le fer dans le système Mn-Fe-C saturé en carbone à 1320°C.....	819
PERDEREAU (M <sup>me</sup> MARCEL), née JANINE GOFFIN et M. GORDON E. RHEAD. — Attaque thermique d'une sous-structure de l'argent sous atmosphère H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S.....	257	PEYRON (LOUIS) et LOUIS BÉNÉZET. — Sur la présence du butyrate de <i>n</i> -hexyle-1 dans les essences de Lavande et Lavandin.....	1105
PEREZ Y JORBA (M <sup>me</sup> JEAN), née MONIQUE MOSER et M. ROBERT COLLONGUES. — Sur la structure et les propriétés des phases intermédiaires du système oxyde de fer oxyde de germanium.....	275	PEYRON (MAURICE). — Voir <i>Brunel (Louis-Claude)</i> et <i>Maurice Peyron</i> ..	1297
PÉRICHON (JACQUES), CLAUDE CHEVROT et RENÉ BUVET. — Diagrammes thermodynamiques d'équilibre de composés aromatiques polyconjugués en milieu organique.....	1644	PEZERAT (HENRI), M <sup>mes</sup> IRÈNE MANTIN et SIMONE KOVACEVIC. — Étude des zinco, cobalto et nickelomolybdates acides et hydrates d'alcalins.....	95
PÉRIÉ (JEAN-JACQUES). — Voir <i>Lattes (Armand)</i> et <i>Jean-Jacques Périé</i> ...	1591	PHAM VAN HUONG. — Voir <i>Corset (Jacques)</i> et <i>divers</i> .....	959
PERMINGEAT (FRANÇOIS). — Voir <i>Damon (Jean-Louis)</i> et <i>divers</i> ....	1671	PHILIPPOT (ÉTIENNE). — Voir <i>Maurin (Maurice)</i> et <i>divers</i> .....	110
PERNY (GUY). — Voir <i>Van den Berghe (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	1750	PHILIPPOT (JOSEPH). — Voir <i>Moreau (Claude)</i> et <i>Joseph Philippot</i> .....	560
PERNY (GUY), MICHEL SAMIRANT et BERNARD LAVILLE SAINT-MARTIN. — Théorie phénoménologique de la pulvérisation cathodique réactive.....	1841	PICHAT (PHILIPPE). — Obtention de bore pur par réduction du chlorure de bore par le zinc.....	117
PERSOZ (BERNARD). — Voir <i>Rosso (Jean-Claude)</i> et <i>Bernard Persoz</i> ...	1128	PIERRE (JEAN-LOUIS). — Voir <i>Barlet (Roger)</i> et <i>divers</i> .....	855
PESSON (MARCEL) et M <sup>me</sup> DENISE RICHER. — Mercapto-1 alcoyloxy-4 et dialcoyloxy-1.4 isoquinoléines.....	1476	PIGENET (CLAUDE) et HENRI LUMBROSO. — Sur les interactions entre diverses bases organiques et l'alcool méthylique ou le phénol...	1221
— Amino-1 hydrazino-1 alcoyloxy-4 isoquinoléines et dérivés.....	1719	PILLA (ARTHUR A.). — Voir <i>Bonnemay (Maurice)</i> et <i>divers</i> .....	63
PETIT (GEORGES) et NGO TUANG. — Étude cryométrique de la structure de la cryolithe liquide et dissoute (cryométrie dans le chlorure de baryum).....	243	PINARD-LEGRY (GÉRARD) et JEAN MONTUELLE. — Étude électrochimique du comportement anodique d'alliages fer-aluminium en milieu sulfurique.....	710
PETIT (M <sup>me</sup> GEORGES-YVES), née MARIE-CLAUDE FÉRON. — Étude du transfert de masse au cours de l'électrocristallisation du cuivre...	1315	PINTE (M <sup>me</sup> GUY), née FRANÇOISE COUCAUD. — Voir <i>Étémadi (Aboi-Hassan)</i> et <i>divers</i> .....	1343
PETIT (JEAN). — Voir <i>Rivoalen (Jean-Marie)</i> et <i>Jean Petit</i> .....	463	PLANTARD (CLAUDE). — Voir <i>Pastour (Paul)</i> et <i>Claude Plantard</i> .....	1539
PETIT (JEAN) et MOHAMMAD ALI GHODSSI. — Sur la préparation et les propriétés d'un polysébacate d'alcool oléique dimérisé.....	971	PLÉNARD (M <sup>me</sup> JACQUES), née ÉLISABETH ANTHONIOZ et M. ANDRÉ MENA. — Influence de sollicitations préalables sur la capacité d'amortissement d'un alliage Mg-Zr présentant un phénomène de macleage.....	1848
PETITDEMANGE (HENRI). — Voir <i>Lefebvre (Gérard)</i> et <i>divers</i> .....	435	PLICQUE (FRANÇOIS). — Dispersion rotatoire et configuration de quelques complexes du cuivre et du nickel avec des $\alpha$ -aminoacides..	381
PETOT (CLAUDE), FRANCIS DURAND et ÉTIENNE BONNIER. — Détermination électrochimique de l'acti-		PLUSQUELLEC (PAUL). — Voir <i>Foucaud (André)</i> et <i>Paul Plusquellec</i> ... 774,	1276
		POCHAT (FRANCIS), ANDRÉ LE COQ et ÉMILE LEVAS. — Contribution à l'étude des polyhalogénodivinylcétones. Synthèse et étude de deux pentadiénones tétra-pentachlorés..	135
		POIX (PAUL). — Relation entre les distances anion-cation et les para-	







MM.	Pages.	MM.	Pages.
RÉRAT (M <sup>me</sup> CLAUDE), née BERTHE GAUVRIT, MM. GÉRARD DAUPHIN, ALAIN KERGOMARD et CLAUDE RÉRAT. — Structure de la N-(bromo 4-méthyl 2-phényl)-benzène-sulfonamide.....	1318	RIVOALEN (JEAN-MARIE) et JEAN PETIT. — Sur la préparation des acides polyméthylène-carboxyliques.....	463
RESPLANDY (ALBERT), PIERRE LE ROUX et CHARLES MENTZER. — Sur une anomalie de la réaction de Schmidt appliquée à un acide fluorénone-carboxylique.....	293	ROBBA (MAX). — Voir <i>Lumbroso (Henri)</i> et <i>divers</i> .....	36
REVEL (GILLES). — Voir <i>Albert (Philippe)</i> et <i>divers</i> .....	1774	ROBBA (MAX) et M <sup>me</sup> MARIE-CLAUDE ZALUSKI. — Synthèse d'aldéhydes furanniques.....	1715
— Voir <i>Kuchar (Lumir)</i> et <i>Gilles Revel</i> ..	1365	ROBERT (ALBERT) et ANDRÉ FOUCAUD. — Spectres de résonance magnétique nucléaire d' $\alpha$ -cyanoacrylamides $\beta$ , $\beta$ -disubstitués, de leurs dérivés N-chlorés et de quelques uréthanes correspondantes.....	1390
REYNAUD (PIERRE). — Voir <i>Lumbroso (Henri)</i> et <i>Pierre Reynaud</i> .....	1739	ROBERT (GUY). — Voir <i>Besson (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	527
REYNAUD (PIERRE), ROBERT-CÉSAR MOREAU et JEAN-CLAUDE TÉTARD. — Propriétés des thionesters de O-alcoyles : une nouvelle synthèse des amidines non substituées et N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> -disubstituées symétriques.....	665	ROHMER (RAYMOND). — Voir <i>Dehand (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	1882
RHEAD (GORDON E.). — Voir <i>Perdereau (M<sup>me</sup> Janine)</i> et <i>M. Gordon E. Rhead</i> .....	257	ROLLET (ANTOINE-PIERRE). — Voir <i>Bouaziz (Roger)</i> et <i>divers</i> .....	1051
RIBES (MICHEL). — Voir <i>Maurin (Maurice)</i> et <i>Michel Ribes</i> .....	1876	ROQUES (BERNARD). — Voir <i>Aubry (Jacques)</i> et <i>divers</i> .....	996
RICCI (ADOLFO). — Voir <i>Buu-Hoi (Nguyen P.)</i> et <i>divers</i> .....	1204	— Voir <i>Lumbroso (Henri)</i> et <i>divers</i> .....	36
RICHE (CLAUDE). — Sur la structure d'une cyclobutanone : la <i>cis</i> -dibromo-2.4 di- <i>t</i> -butyl-2.4 cyclobutanone.....	272	ROSILIO (CHARLES). — Voir <i>Chachaty (Claude)</i> et <i>Charles Rosilio</i> .....	789
RICHER (M <sup>me</sup> FRANÇOIS), née DENISE SOULIER. — Voir <i>Pesson (Marcel)</i> et <i>M<sup>me</sup> Denise Richer</i> .....	1476, 1719	ROSSO (JEAN-CLAUDE) et BERNARD PERSOZ. — Étude du coefficient de Brewster de copolymères polyester-insaturés-styrolène. Influence de la réticulation et de la température.....	1128
RIESS (GÉRARD). — Voir <i>Donnet (Jean-Baptiste)</i> et <i>divers</i> .....	178	ROSTAING (PAUL). — Voir <i>Bourillot (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	1080
RIGAUDY (JEAN) et KHA VANG THANG. — Additions diéniques sur les anthracènes mésodisubstitués. Nouveaux exemples de formations simultanées d'adducts isomères en « méso » et en « benzo »..	841	ROTHENSTEIN (BERNHARD F.), CORNEL ANGHEL et MIRCEA LUPULESCU. — Influence de la structure sur la variation du frottement intérieur des métaux ferromagnétiques avec l'amplitude des oscillations.....	1766
RIOBÉ (OLIVIER). — Voir <i>Mavoungou Gomès (Louis)</i> et <i>divers</i> .....	1803	ROUBIN (MARC P.) et JACQUES M. PÂRIS. — Sur l'obtention de solutions solides de nitrures de chrome et de vanadium.....	1151
RIPOCHE (JEAN). — Spectre de fluorescence du radical benzyle piégé à basse température dans le cyclopentane et le méthylcyclopentane..	30	ROUCHE (JEAN-PIERRE) et PIERRE LECOCQ. — Sur un nouveau séléniure de nickel Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> .....	555
RIVAIL (JEAN-LOUIS). — Voir <i>Barriol (Jean)</i> et <i>Jean-Louis Rivail</i> .....	468	ROUSSEL (DANIEL). — Voir <i>Chapiro (Adolphe)</i> et <i>divers</i> .....	1132
RIVIÈRE (M <sup>lle</sup> MONIQUE). — Voir <i>Lattes (Armand)</i> et <i>M<sup>lle</sup> Monique Rivière</i> .....	1797	ROUSSELOT (M <sup>lle</sup> MARIE-MADELEINE). — Étude par résonance magnétique nucléaire de l'autoassociation de quelques thiols aliphatiques.....	26
RIVOALEN (JEAN-MARIE). — Sur la réaction colorée des polyméthylène-carboxylates d'éthyle en milieu basique.....	74	ROUSSELOT (M <sup>lle</sup> MARIE-MADELEINE) et M <sup>me</sup> MARYVONNE MARTIN. — Étude par résonance magnétique nucléaire d'effets intermoléculaires dans quelques thiols aliphatiques..	1445
— Sur la préparation des polyméthylène-amides.....	1470	ROUX (JEAN). — Voir <i>Brossard (Jacques)</i> et <i>Jean Roux</i> .....	1185



MM.	Pages.	MM.	Pages.
ROUXEL (JEAN). — Voir <i>Danol (Michel)</i> et <i>Jean Rouxel</i> .....	1879	SARRAZIN (M <sup>lle</sup> GISELE). — Voir <i>Munier (Roger L.)</i> et M <sup>lle</sup> <i>Gisèle Sarrazin</i> .....	1029
ROUXEL (JEAN) et RAYMOND BREC. — L'amidoaluminate et l'imidoaluminate de lithium.....	1070	SARRAZIN (SERGE). — Voir <i>Gasc (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	455
ROYER (JEAN) et JACQUES DREUX. — Action des composés organomagnésiens sur quelques sels de pyrylium.	927	SATGÉ (JACQUES). — Voir <i>Massol (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	1806
ROYER (RENÉ), JEAN-LUC DEROCQUE, PIERRE DEMERSEMAN et M <sup>me</sup> ANDRÉE CHEUTIN. — Recherches sur le benzofuranne. Sur la formation de bz-formyl et de bz-acétyl benzofurannes par pyrodécomposition de benzofuryloxyacétophénones et d' $\alpha$ -(benzofuryloxy) propiophénones.....	1286	SAVIGNAT (M <sup>lle</sup> PIERRETTE). — Voir <i>Vo-Quang (Yen)</i> et <i>divers</i> .....	220
ROYON (JEAN). — Voir <i>Bassel (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	1758	SAVOSTIANOFF (DIMITRI). — Voir <i>Dulou (Raymond)</i> et <i>Dimitri Savostianoff</i> .....	564
— Voir <i>Champion (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	523	SCHAFFNER (M <sup>me</sup> GUY), née JACQUELINE AURIOL. — Voir <i>Tourné (Gilbert)</i> et M <sup>me</sup> <i>Jacqueline Schaffner</i> .....	1787
RUCH (JEAN). — Voir <i>Dupuy (M<sup>me</sup> Joselle)</i> et M. <i>Jean Ruch</i> .....	1512	SCHIRMANN (JEAN-PIERRE) et JACQUES DREUX. — Action des composés organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2.....	652
RUMPF (PAUL). — Voir <i>Gelbard (Georges)</i> et <i>Paul Rumpf</i> .....	1587	SCHMIDT (GERHARDT M. J.). — Voir <i>Chapiro (Adolphe)</i> et <i>divers</i> .....	872
— Voir <i>Meyer (Gilbert)</i> et <i>divers</i> .....	1099	SCHMUCK (JACQUES) et AUGUSTE CLAUSS. — Fragilité du vanadium en atmosphère d'hydrogène à la température ambiante.....	1852
<b>S</b>		SCHNEIDER (JEAN-PAUL) et PAUL CORDIER. — Étude de la réactivité de l'acide benzaleyanacétique; condensation avec la désoxybeuzoïne.....	930
SALAS-CIMINAGO (M <sup>lle</sup> GLORIA). — Voir <i>Alleaume (Marc)</i> et <i>divers</i> ....	416	SCHUHMANN (DANIEL). — Sur l'impédance de diffusion en basse fréquence.....	624
SĂLCEANU (CONSTANTIN) et CONSTANTIN VELCEANU. — Sur la viscosité dynamique de quelques macromolécules, en liaison avec leurs propriétés viscoélastiques.....	1489	SCHWEIKERT (ÉMILE) et PHILIPPE ALBERT. — Analyse par radioactivation du titane dans l'aluminium au moyen de la réaction $^{48}\text{Ti} (p, n)^{48}\text{V}^*$ .....	87
SALIN (BERNARD). — Voir <i>Pallaud (Robert)</i> et <i>Bernard Salin</i> .....	142	— Analyse par radioactivation du fer dans l'aluminium au moyen de la réaction $^{56}\text{Fe} (p, n)^{56}\text{Co}^*$ .....	342
SALLANTIN (MARC). — Voir <i>Landry (Jacques)</i> et <i>Marc Sallantin</i> .....	156	SÉBILLE (M <sup>me</sup> BERNARD), née JOSETTE ANTHOINE. — Celluloses à inclusion. Influence de divers modes de préparation sur leur réactivité....	339
SALLE (ROBERT). — Voir <i>Gallard-Nechtschein (M<sup>me</sup> Jacqueline)</i> et <i>divers</i> .....	949	— Id. Influence du solvant et de la structure de la cellulose sur leur réactivité.....	397
SAMEC (FRANÇOIS) et GÉRARD MONTEL. — Influence de la composition des hydroxyapatites alcalino-terreuses sur leurs propriétés d'échangeurs d'ions.....	837	SÉLÉGNY (ÉRIC), M <sup>me</sup> JOVANKA HUGUET-LUZAÏC et M. YVES MERLE. — Fixation d'époxyamines optiquement activées sur la cellulose et l'alcool polyvinylique: échangeurs d'ions asymétriques..	71
— Sur les propriétés d'échangeurs d'ions des hydroxyapatites contenant des ions plombiques.....	918	SÉLÉGNY (ÉRIC), NGUYEN THOAI et MICHEL VERT. — Polyelectrolytes et échangeurs d'ions racémiques et optiquement actifs par polycondensation de phénoldiacides succiniques avec le formaldéhyde.....	189
SAMIRANT (MICHEL). — Voir <i>Perny (Guy)</i> et <i>divers</i> .....	1841		
— Voir <i>Van den Berghe (Paul)</i> et <i>divers</i> .....	1750		
SANQUER (MARC) et JEAN MEINNEL. — Spectre infrarouge polarisé de l'iododurène monocristallin.....	301		
SANTELLI (MAURICE). — Voir <i>Bertrand (Marcel)</i> et <i>Maurice Santelli</i> .....	1601		
SANTUS (RENÉ). — Voir <i>Balny (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	1311		
— Voir <i>Hélène (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	1349		



MM.	Pages.	MM.	Pages.
SERRA (ALBERTO). — Voir <i>Delcplanque (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	52	SOUSSAN (GEORGES) et PIERRE FRÉON. — Les organodica-	
SERVE (DENIS). — Voir <i>Cauquis (Georges)</i> et <i>Denis Serve</i> .....	1516	miens; préparation, action sur les chlorures d'acides.....	933
SIGWALT (PIERRE). — Voir <i>Boileau (M<sup>lle</sup> Sylvie)</i> et <i>M. Pierre Sigwalt</i> ..	1165	SPEGT (PIERRE) et ANTOINE SKOULIOS. — Quelques résultats pré-	
— Voir <i>Fonlanille (Michel)</i> et <i>Pierre Sigwalt</i> .....	1208	liminaires sur le recuit d'un polyoxyéthylène cristallisé en masse...	722
SILBER (PIERRE). — Voir <i>Maurin (Maurice)</i> et <i>divers</i> .....	110	SPITZ (JEAN). — Voir <i>Bergstein (Arnold)</i> et <i>divers</i> .....	1044
— Voir <i>Norbert (Alain)</i> et <i>Pierre Seilber</i> .	205	STCHOUZKOY (M <sup>lle</sup> TATIANA), MM. ROLAND MUXART et GEORGES BOUISSIÈRES. — Contribution à l'étude de composés peroxydés du protactinium en milieu basique...	1845
SILBER (PIERRE) et SERGE PELLOUX. — Préparation et quelques propriétés du perthiocarbonate de sodium Na <sub>2</sub> CS <sub>4</sub> .....	1006	STECKEL (FRITZ) et ANDRÉ CAGNASO. — Mesures directes des chaleurs spécifiques des liquides à volume constant.....	246
SILLION (BERNARD) et M <sup>me</sup> ANGELINE REBOUL. — Polymères conjugués utilisés comme catalyseurs : les poly (isoindolobenzimidazoles) et dérivés.....	471	STREIFF (ROLAND). — Voir <i>Aubry (Jacques)</i> et <i>Roland Streiff</i> .....	833
SILVENT (ALAIN). — Voir <i>Delaplace (Jean)</i> et <i>divers</i> .....	319	— Voir <i>Aubry (Jacques)</i> et <i>divers</i> .....	1785
SIMONNIN (M <sup>me</sup> PIERRE), née MARIE-PAULE BASCOURRET et M. GUY POURCELOT. — Spectres de résonance magnétique nucléaire des dérivés alléniques des éléments de la colonne VI b.....	1279	SUCHET (JACQUES P.). — Extension de la théorie électrostatique du champ cristallin.....	689
SINN (VICTOR), BERNARD FRANÇOIS, M <sup>lle</sup> NICOLE MAYER et M. JACQUES PARROD. — Préparation d'une forme pulvérulente très active des métaux alcalino-terreux. Application à la polymérisation des monomères vinyliques.....	541	SY (MICHEL) et M <sup>lle</sup> MICHÈLE MAILLET. — Synthèse générale des tétraalkylméthanes par hydrogénation désulfurante de di-(thiényl-2)-2.2 alcanes.....	151
SKOULIOS (ANTOINE). — Voir <i>Spegt (Pierre)</i> et <i>Antoine Skoulis</i> .....	722	SZABÓ (LADISLAS). — Voir <i>Szabó (M<sup>me</sup> Patricia)</i> et <i>M. Ladislav Szabó</i> .....	513
SOUCHAY (PIERRE). — Voir <i>Deswarte (Stéphane)</i> et <i>Pierre Souchay</i> .....	981	SZABÓ (M <sup>me</sup> LADISLAS), née PATRICIA SHEEHAN. — Le titrage des groupes diols vicinaux de désoxy-sucres.....	1103
— Voir <i>Dreux (Claude)</i> et <i>divers</i> .....	1565	SZABÓ (M <sup>me</sup> LADISLAS) et M. LADISLAS SZABÓ. — L'oxydation du triose réductone par le periodate.....	513
SOUCHAY (PIERRE), JOSEPH ARMAND et M <sup>lle</sup> FRANÇOISE VALENTINI. — Comportement en milieu aqueux de quelques oximes de chlorures d'acide carboxylique.....	985	T	
SOUCHAY (PIERRE) et M <sup>lle</sup> GENEVIÈVE BERTHO. — Substitution du molybdène par le vanadium tétravalent dans l'acide phospho-12-molybdique.....	42	TAGLANG (PIERRE). — Voir <i>Koulmann (Jean-Jacques)</i> et <i>Pierre Taglang</i> ..	1830
SOUCHAY (PIERRE), M <sup>me</sup> MICHELLE CADIOT et M <sup>lle</sup> MYRIAM DUHAMEAUX. — Obtention de la valence 4 du molybdène à l'état pur en milieu chlorhydrique ou sulfurique.....	1524	TALBOT (M <sup>me</sup> PIERRE), née SIMONE BESNARD. — Voir <i>Jamin-Changearl (François)</i> et <i>M<sup>me</sup> Simone Talbot-Besnard</i> .....	323, 451
SOUCHAY (PIERRE), JACQUES TOHIER et MAURICE FLEURY. — Comportement de l'acide mercaptopyruvique en solution aqueuse.....	193	TALLEC (ANDRÉ). — Réduction électrochimique sélective de quelques orthodinitrobenzènes substitués...	1886
SOULIE (M <sup>lle</sup> JOSETTE). — Alcynylaminobores.....	376	TALLEC (ANDRÉ) et M <sup>lle</sup> MARIE-JOSÉ GUEGUEN. — Réduction sélective, à potentiel contrôlé, de quelques dinitrobenzènes substitués par un groupement alcoyle.....	484
		— Id. de quelques dinitroalcoxybenzènes.....	1688
		TALLEC (ANDRÉ) et GÉRARD LEROYER. — Réduction électrochimique sélective de quelques dinitrohalogénobenzènes.....	1790



MM.	Pages.	MM.	Pages.
TARDY (M <sup>lle</sup> NICOLE). — Voir <i>Basset (Michel)</i> et <i>divers</i> .....	1758	TRAVERS (M <sup>lle</sup> SOLANGE). — Voir <i>Gaudemar (Marcel)</i> et M <sup>lle</sup> <i>Solange Travers</i> .....	139
TATIBOUËT (FRANK). — Voir <i>Chenault (Jacques)</i> et <i>Frank Tatibouët</i> .....	499	TRAVERSE (JEAN-PIERRE). — Voir <i>Foëx (Marc)</i> et <i>Jean-Pierre Travers</i> .....	636, 743
— Voir <i>Le Guilly (Lionel)</i> et <i>Frank Tatibouët</i> .....	217	TRAYNARD (PHILIPPE). — Voir <i>Gallard-Nechtschein (M<sup>me</sup> Jacqueline)</i> et <i>divers</i> .....	949
— Voir <i>Zamarlik (Henri)</i> et <i>Frank Tatibouët</i> .....	1801	TREINER (CLAUDE). — Conductibilité du bromure de tétrapropyl ammonium à 25°C dans des mélanges eau-glycocolle et eau $\beta$ -alanine.....	612
TCHOUKARINE (ANDRÉ). — Voir <i>Broquet (M<sup>me</sup> Colette)</i> et M. <i>André Tchoukarine</i> .....	1017	— Détermination de l'association du bromure de tétraéthyl-ammonium dans des mélanges eau-glycocolle à 25°C par mesures de conductibilité.....	1405
TER MINASSIAN (M <sup>me</sup> WAÏK), née LISBETH SARAGA. — Chimisorption et démouillage. Étude du système silice-bromure de hexadécylpyridinium-eau.....	1304	TRIDOT (GABRIEL). — Voir <i>Leroy (Jean-Marie)</i> et <i>Gabriel Tridol</i> ...	114, 1376, 1897
TÉTARD (JEAN-CLAUDE). — Voir <i>Reynaud (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	665	TROMBE (FÉLIX), MARC FOËX et PHILIPPE COURTY. — Production de chlore par action de l'oxygène sur les chlorures alcalins, en présence de kaolinite calcinée.....	910
TEULON (JEAN-MARIE) et M <sup>me</sup> RENÉE WYLDE. — Sur l'ouverture des époxydes du limonène.....	1021	TROYANOWSKY (CLÉMENT). — Voir <i>Michel (Élie)</i> et <i>Clément Troyanowsky</i> .....	1705
THERNYNCK (M <sup>lle</sup> THÉRÈSE). — Voir <i>Avrameas (Stratis)</i> et M <sup>lle</sup> <i>Thérèse Thernynck</i> .....	1175	TSOUCARIS (GEORGES). — Voir <i>Genet (M<sup>lle</sup> Françoise)</i> et <i>divers</i> .....	989
THRIERR (M <sup>me</sup> JEAN-CLAUDE), née ALINE SOREL. — Voir <i>Gérard (Norbert)</i> et <i>divers</i> .....	733	TURPIN (ANDRÉ). — Voir <i>Castan (M<sup>me</sup> Paule)</i> et <i>divers</i> .....	406
THRIERR (M <sup>me</sup> JEAN-CLAUDE) et M. NORBERT GÉRARD. — Étude diffractométrique des phases obtenues lors de la déshydratation de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2 + x) \text{H}_2\text{O}$ .....	413	U	
THUAIRE (RAYMOND). — Voir <i>Frenial (Jean-Michel)</i> et <i>divers</i> .....	356	ÛBELACKER (ERICH). — Voir <i>Urbain (Georges)</i> et <i>Erich Übelacker</i> .....	699
THUILLIER (ANDRÉ). — Voir <i>Marceau (M<sup>me</sup> Monique)</i> et M. <i>André Thuillier</i> .....	147	ÛBELACKER (ERICH) et PIERRE LECOCQ. — Étude de la phase $\text{Fe}_3\text{Si}_3$ dans son état paramagnétique....	793
TIROUFLET (JEAN) et CLAUDE MOISE. — Sur la synthèse et les propriétés des ferrocènesdicarboxaldéhydes. Préparation d'une ferrocénotropolone..	1889	URBAIN (GEORGES) et ERICH ÜBELACKER. — Étude de la susceptibilité magnétique du tellure....	699
TISSIER (CLAUDE). — Voir <i>Arbus (M<sup>me</sup> Andrée)</i> et M. <i>Claude Tissier</i> .....	879	URBAIN (HENRI). — Voir <i>Gravelle (Pierre Ch.)</i> et <i>divers</i> .....	549
TOHIER (JACQUES). — Voir <i>Souchay (Pierre)</i> et <i>divers</i> .....	193	URIEL (JOSÉ) et M <sup>lle</sup> JOSETTE BERGES. — Un nouveau support pour des séparations électrophorétiques : le gel mixte d'acrylamide-agarose...	164
TORELLI (VESPERTO). — Voir <i>Velluz (Léon)</i> et <i>divers</i> .....	120	V	
TOURNÉ (GILBERT) et M <sup>me</sup> JACQUELINE SCHAFFNER. — Oxydes spinelles de vanadium III. Préparation par réaction entre $\text{V}_2\text{O}_5$ et sulfures MS (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn)...	1787	VACHEROT (M <sup>lle</sup> MONIQUE). — Voir <i>Decker (Christian)</i> et <i>divers</i> .....	439
TOURNÉ (GILBERT) et M <sup>me</sup> CLAUDE TOURNÉ. — Dodécátungstates réduits dérivés des métatungstates. Étude des solutions aqueuses : stade de réduction correspondant à l'addition de 6 électrons pour $12 \text{W}$ .....	648	VAISSERMANN (M <sup>lle</sup> JACQUELINE). — Détermination des grandeurs thermodynamiques relatives aux formations des complexes cadmium-glycylglycine de formes 1 : 1 et 1 : 2.	692
TOURNÉ (M <sup>me</sup> GILBERT), née CLAUDE PAVIOT. — Voir <i>Tourné (Gilbert)</i> et M <sup>me</sup> <i>Claude Tourné</i> .....	648	— Comportement de la glycylglycine et de ses complexes avec le cadmium	



MM.	Pages.	MM.	Pages.
dans des milieux partiellement aqueux.....	875	VILAREM (M <sup>lle</sup> MICHÈLE) et M. JEAN-CLAUDE MAIRE. — Sur la structure des sels de tributylétain. Étude par spectroscopie infrarouge.	480
VALENTINI (M <sup>lle</sup> FRANÇOISE). — Voir <i>Soachay (Pierre) et divers</i> .....	985	VILKAS (M <sup>me</sup> MICHEL), née ERNA TENENBAUM. — Analogie des structures des mycosides C <sub>2</sub> de <i>Mycobacterium avium</i> et C <sub>6</sub> de <i>Mycobacterium butyricum</i> .....	786
VALIGNAT (JEAN). — Voir <i>Besson (Jean) et divers</i> .....	800	VILLAINÉ (PHILIPPE) et JEAN-FRANÇOIS MARIN. — Mise en évidence par autoradiographie d'une diffusion intergranulaire de l'uranium dans le monocarbure d'uranium.....	1660
VALLET (M <sup>lle</sup> CATHERINE). — Voir <i>Doucel (Yves) et M<sup>lle</sup> Catherine Vallet</i> .....	1181	VILLERMAUX (JACQUES). — Décroissance de l'activité réductrice dans un courant d'hydrogène activé. Nouvelles indications en faveur de l'existence d'une molécule excitée en vibration.....	1409
VALOT (HENRI). — Sur la préparation de polyesters de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' par polyacylation pyridinée de divers diols.....	403	VIOUT (M <sup>me</sup> ANDRÉ), née PAULE LESFAURIES. — Voir <i>Meyer (Gilbert) et divers</i> .....	1099
VAN DEN BERGHE (PAUL), BERNARD LAVILLE SAINT-MARTIN, MICHEL SAMIRANT et GUY PERNY. — Étude du régime de la condensation d'un plasma froid (Ti, A, O)* dans un mécanisme de pulvérisation cathodique réactive.....	1750	VODOPIVEC (FRANC) et LADISLAV KOSEC. — Sur l'oxydation superficielle d'un alliage de fer à 0,08 % de bore et sur la formation d'une porosité importante dans la pellicule d'oxyde.....	1124
VARACCA (VITTORIO). — Voir <i>Dascola (Gennaro) et divers</i> .....	1617	VOELTZEL (JACQUES) et JACK MANENC. — Étude de l'écart à la stœchiométrie des solutions solides (Fe, Mn) <sub>1-x</sub> O.....	747
VAUDESCAL (PIERRE). — Voir <i>Kirrmann (Albert) et divers</i> .....	1268	VOET (ANDRIES). — Voir <i>Donnel (Jean-Baptiste) et divers</i> .....	1557
VAUGOYEAU (HENRI). — Voir <i>Guinet (Philippe) et Henri Vaugoyeau</i> ...	1856	VOIGT (DANIEL). — Voir <i>Pascal (Paul) et divers</i> .....	1733
VELCEANU (CONSTANTIN). — Voir <i>Șalceanu (Constantin) et Constantin Velceanu</i> .....	1489	VOIGT (DANIEL), M <sup>me</sup> MARIE-CLAIRE LABARRE et M. LOUIS FOURNES. — Susceptibilité diamagnétique de quelques composés du phosphore tétracoordonné du type OP (X, Y, Z).....	1113
VELLUZ (LÉON), LUCIEN PÉNASSE, GÉRARD NOMINÉ, GASTON AMIARD, PIERRE BARTHÉLÉMY et VESPERTO TORELLI. — Un stéroïde dimère issu de la cortisone : ses propriétés inhibitrices à l'égard d'une déshydrogénation fermentaire.....	120	VOINOV (MICHEL). — Voir <i>Potvin (Roger J. A.) et Michel Voinov</i> ...	714
VENIEN (FRÉDÉRIC). — Voir <i>Kerjanto (Michel) et Frédéric Venien</i> .....	1347	VO-QUANG (YEN), M <sup>me</sup> LILIANE VO-QUANG, M. GÉRARD EMPTOZ et M <sup>lle</sup> PIERRETTE SAVIGNAT. — Réaction de carbènes et du réactif de Simmons-Smith sur quelques composés alléniques.....	220
VERHOEVEN (WERNER) et BERNARD DELMON. — Action des métaux étrangers divisés sur la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.....	33	VO-QUANG (M <sup>me</sup> YEN), née LILIANE KOUSCHER. — Voir <i>Vo-Quang (Yen) et divers</i> .....	220
VERNOIS (JACQUES). — Voir <i>Muxart (Roland) et divers</i> .....	888	VOVAN TIEN, JEAN FLAHAUT et LOUIS DOMANGE. — Sur les systèmes formés entre les sulfures L <sup>n</sup> S des éléments divalents des terres rares, et les sulfures L <sub>2</sub> S <sub>3</sub> des éléments trivalents des terres rares..	278
VERT (MICHEL). — Voir <i>Sélégny (Éric) et divers</i> .....	189	— <i>Erratums</i> .....	1179
VEYSSIÈRE (M <sup>lle</sup> DANIELLE). — Voir <i>Bernard (Michel L.) et divers</i> .....	1641		
VIENNET (ROGER). — Voir <i>Legrand (Maurice) et Roger Viennet</i> ..	943, 1290		
VIGIER (PIERRE) et PIERRE MOSER. — Étude par traînage magnétique du fer pollué par des traces de nickel et irradié aux neutrons.....	327		
VIGNAUD (RENÉ). — Sur les possibilités du dosage des groupes de surface du carbone par l'iodure de potassium en milieu diméthylformamide. — Essais d'analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles sur les groupes de surface du carbone..	952, 1609		



MM.	Pages.	MM.	Pages.
VU (HAI), MERLE-ROBERT ATWOOD et MICHEL JEAN-LOUIS. — Spectre d'absorption infrarouge des polymères des molécules d'hydracides HCl et HBr.....	311	WOITKOWIAK (BRUNO) et GUY CORNU. — Étude de l'autoassociation du cyanoéthylène par spectroscopie infrarouge.....	305
VU QUANG KINH. — Sur la longueur du lit de résine et la charge maximale en fer d'une colonne échangeuse d'ions utilisée dans la purification du fer.....	201	WOJTKOWIAK (BRUNO) et CLAUDE LAURGEAU. — Autoassociation par liaison pont-hydrogène de quelques alcynes-1 renfermant un atome métalloïdique en $\alpha$ ou $\beta$ du groupement éthyne : étude par spectroscopie infrarouge.....	59
<b>W</b>		WOLF (ROBERT). — Voir <i>Brazier (Jean-François)</i> et <i>divers</i> .....	1393
WAKSELMAN (CLAUDE). — Voir <i>Kirrmann (Albert)</i> et <i>Claude Wakselman</i> .	1325	— Voir <i>Pasdeloup (Maurice)</i> et <i>divers</i> ..	894
WAKSELMAN (MICHEL). — Transpositions de monoacétates d'hydroxyméthylphénols.....	770	WYLDE (M <sup>me</sup> JAMES), née RENÉE LACHAZETTE. — Voir <i>Teulon (Jean-Marie)</i> et M <sup>me</sup> Renée Wylde..	1021
WALTER-LÉVY (M <sup>me</sup> LÉONE), née LÉONE DINGUIRARD et M. EUGÈNE QUEMENEUR. — Sur la thermolyse du sulfate ferrique basique $2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ ...	1257	<b>Y</b>	
WARTEL (MICHEL), SERGE NOEL et JOSEPH HEUBEL. — Réactions entre chlorure de nitrile et acide chlorosulfonique.....	921	YOSHIDA (HIROSHI), JACQUES DUVAL et JEAN-PIERRE EBEL. — Ioduration de l'acide ribonucléique soluble de levure en milieu diméthylformamide.....	233
WATELLE (M <sup>me</sup> JEAN-PAUL), née GINETTE MARION. — Voir <i>Gérard (Norbert)</i> et <i>divers</i> .....	733	YU (LIANG-Tsé). — Voir <i>Combarel (M<sup>me</sup> Marie-Françoise)</i> et <i>divers</i> ...	459
— Voir <i>Lallemant (Michel)</i> et M <sup>me</sup> Ginette Watelle-Marion.....	729	<b>Z</b>	
WEILL (GILBERT). — Voir <i>André (J. J.)</i> et <i>Gilbert Weill</i> .....	1413	ZALUSKI (M <sup>me</sup> DANIEL), née MARIE-CLAUDE FOURNIÉ. — Voir <i>Robba (Max)</i> et M <sup>me</sup> Marie-Claude Zaluski.....	1715
WEISS (RAYMOND). — Voir <i>Grandjean (Daniel)</i> et <i>Raymond Weiss</i> .....	1864	ZAMARLIK (HENRI) et FRANK TATI-BOUËT. — Transposition d'acides arylsulfoniques.....	1801
WIEMANN (JOSEPH). — Voir <i>Chuche (Josselin)</i> et <i>Joseph Wiemann</i> ....	567	ZILLIOX (JEAN-GEORGES), M <sup>me</sup> DANIELLE DECKER et M. PAUL REMPP. — Polydispersité de polymères en étoile préparés par voie anionique en phase homogène....	726
WIEMANN (JOSEPH) et MICHEL BOUYER. — Réduction de la divinyl cétone, par le zinc et l'acide acétique.....	1271		
WILBERT (YVES). — Voir <i>Do Quang Kim</i> et <i>divers</i> .....	756		